Ausgegeben: 30. September 1949

BAND 113 JUNI 1949 HEFT 3

UNIVERSITY OF
NOV 22 1949
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, Berlin

INHALT

Mitteilung der Kolloid-Gesellschaft 145

Aus dem Institut für Kolloidchemie und chemische Technologie der Peter Pázmány Universität in Budapest

Buzágh, A. und J. Szönyi (Budapest), Über die Entstehung und Festigkeit von Oberflächenmembranen an Lösungen (mit 6 Abb.) 146

Aus der Chemischen Abteilung am Hygienischen Institut der Universität Kiel

Thiele, H. (Kiel), Zur Inversion der Doppelbrechung von Seifensolen (mit 8 Abb.) 155

Aus dem Staatlichen Institut für Textilchemie in Badenweiler (Vorstand: Prof. Dr. Ing. Egon Elöd)

Zahn, H. (Heidelberg), Über die Erweichungstemperatur verschiedener Faserkeratine (mit 1 Abb.) 157

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Müller, F. H. (Marburg), Zug-Dehnungsdiagramme mit eingeschobener Entlastung an verschiedenen organischen Fasern und bei verschiedenen Dehnungsgeschwindigkeiten. Messungen an Einzelfasern V. (mit 14 Abb.) . . 159

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Müller, F. H. (Marburg), Zug-Dehnungsdiagramme mit variierter Temperatur an verschiedenen organischen Fasern und bei verschiedenen Dehnungsgeschwindigkeiten. Messungen an Einzelfasern VI. (mit 6 Abb.) . . 166

Späht, W. (Lustadt-Pfalz), Projektive Darstellung physikalisch-chemischer Prozesse (mit 10 Abb.) 170

Patent-Teil

Waeser, B. (Kollmar), Kolloidchemisch interessante Metalle und anorganische Metallverbindungen II 180

Berichtigung

Pfeiffer, H. H., Auflichtmikroskopische Messungen der Anisotropie-Parameter zur quantitativen Erfassung der Dicke des Plasmalemmas roter Blutzellen. Kolloid.-Z. **113**, 6 (1949) 192

Bücherbesprechungen 192

Referate:

I. Grenzschichtforschung 195
II. Film- und Fadenforschung 195
III. Kolloidforschung 198
IV. Methoden, Apparate, Analyse 200
VI. Biochemie und Medizin 201
VII. Technische Kolloidforschung 204

Autorenregister 207

Sachregister 212

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF, FRANKFURT AM MAIN

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Brass, K. (Lindau), Neueres von Fasern, chemischer Textilveredlung und Farbstoffen (Sammelbericht II).

Brenschede, W. (Leverkusen), Sphärolithische Struktur synthetischer Hochpolymerer.

Gruner, E. (Clausthal), Die wichtigsten Ergebnisse der kolloidchemischen Bentonitforschung in der ausländischen Literatur der Jahre 1940 bis 1947.

Jost, W. (Marburg), Bericht über Hinshelwoods reaktionskinetische Arbeiten auf dem Gebiete der Bakterienforschung.

Kainer, F. (Reicholzheim), Herstellung von Mischgelen aus Kieselsäure und Aluminiumoxyd.

Kast, W. und A. Prietzschk (Krefeld), Röntgenographische Untersuchungen über den Streckvorgang und den Feinbau künstlicher Zellulosefasern.

László, Z. (Budapest), Verlauf der elektro-osmotischen Erscheinung im Wechselfeld.

Müller, F. H. (Marburg), Zum Problem der Kaltverstreckung hochpolymerer Substanzen.

Müller, F.H. (Marburg), Zum plastisch-elastischen Verhalten der Materie III. Ergebnisse und Zusammenhänge mit Struktur und Wirkungsmechanismen bei periodischen Verformungen.

Peter, S. (Hannover), Zur Theorie der Strukturviskosität.

Scheele, W., N. Ellerbroek und I. Friedrich (Hannover), Über den Zusammenhang zwischen Durchschnittspolymerisationsgrad und Fließvermögen bei Polyvinylazetaten.

Stenger, E. (Kreuzwertheim), Raphael Eduard Liesegang und die Photographie.

Steurer, E. und Fr. Katheder (Kelheim/Donau), Dichte und Ordnungszustand von mechanisch modifizierter Zellulose.

Wachs, W., H. Umstätter und J. Reitstötter (Berlin), Über das Grenzflächenverhalten homologer Fettsäuren und Paraffine.

Waeser, B. (Kollmar), Kolloid-chemisch interessante organische Verbindungen III.

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern sowie vom Verlag entgegengenommen. Sie müssen leicht leserlich, einseitig und mit Schreibmaschine geschrieben sein.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß bei allen für die Kolloid-Zeitschrift eingehenden Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. Abbildungen können nur Aufnahme finden, wenn gute reproduktionsfähige Vorlagen beigegeben werden. Ihre Zahl soll auf das unbedingt notwendige Maß beschränkt sein. Tabellen usw. können nur gebracht werden, wenn sie klar und übersichtlich gegliedert und geschrieben sind und wenn sie sich innerhalb des Satzspiegels unterbringen lassen. Werden Arbeitsergebnisse usw. durch Tabellen oder Abbildungen erläutert, so ist nach Tunlichkeit nur eine dieser Möglichkeiten anzuwenden. Knappe Zusammenfassung am Schlusse der Arbeiten ist nach wie vor notwendig. Die Verwendung von Kleindruck erhöht die Übersichtlichkeit und Lesbarkeit einer Arbeit. Das Wesentliche wird dabei durch die normale Textschrift hervorgehoben. In den Manuskripten sind deshalb die Teile, die mit Kleindruck gebracht werden sollen, zu kennzeichnen.

Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten. In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor weiterhin Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck. — Autoren von Originalarbeiten erhalten bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert. — Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. — Originalbeiträge, redaktionelle Mitteilungen, Bücherbesprechungen sind an Herrn **Prof. Dr. Lothar Hock, (16) Krofdorf bei Gießen** oder **Doz. Dr. F. Horst Müller, (16) Weilburg/Lahn, Limburger Str. 12,** einzusenden. Patentberichte sind zu senden an Herrn **Prof. Dr. Jos. Reitstötter, (1) Berlin-Nikolassee, Krottnauerstraße 82.**

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a.M.-Griesheim,** Einbaumstraße 2, Telefon 72001, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg Speyerstraße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M., können auf nachstehende Konten geleistet werden: Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697 oder Hessische Bank Frankfurt a. M. Nr. II 49829 — Bezieher aus der Ostzone richten ihre Zahlungen an **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-A 53,** Loschwitzer Str. 32, Postscheck Dresden 17417.

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M. — Lizenz Nr. US-W-2040 — Herausgeber: Professor Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn und Doz. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn — Erscheinungsweise: monatlich einmal — Preis pro Band DM 24,—. Printed in Germany.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 113 | Juni 1949 | Heft 3

DIE KOLLOID-GESELLSCHAFT

wird am 17. – 18. Oktober 1949 ihre erste wissenschaftliche Arbeitstagung nach dem Kriege in Wiesbaden abhalten, zu der sie ihre früheren Mitglieder sowie alle Freunde und Interessenten der Kolloid-Gesellschaft einlädt. Die Tagung findet im unmittelbaren Anschluß an die diesjährige Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft statt, die vom 14. — 16. Oktober 1949 gleichfalls in Wiesbaden tagt.

Vorläufiges Programm der Tagung:

Gedächtnisfeier
für **Wolfgang Ostwald, Raphael Eduard Liesegang** und **Alfred Lottermoser.**

H. Erbring-Köln, Die Bedeutung Wo. Ostwalds für die Entwicklung der Kolloidwissenschaft.

H. Jaeger-Bad-Homburg, Die Bedeutung R. E. Liesegangs für die Entwicklung der Kolloidwissenschaft.

E. Manegold-Höxter, Die Bedeutung A. Lottermosers für die Entwicklung der Kolloidwissenschaft.

H. J. Antweiler-Bonn, Eine Mikromethode zur Messung der Elektrophorese und der Diffusion.

H. Bennhold-Tübingen, Studien über Funktion und pathologische Veränderungen der Plasmaeiweißkörper mit Hilfe von spezifischen Anfärbungen.

A. Buzágh-Budapest, Der Einfluß der Elektrolyte auf die Festigkeit der Betonitmembranen.

D. H. Dervichian-Paris, Equilibres de phases dans les systèmes colloidaux.

W. Feitknecht-Bern, Elektronenmikroskopische Untersuchungen über die Größe und Form der Teilchen kolloider Metallhydroxyde.

R. Fricke-Stuttgart, Oberflächenreaktionen als Mittel zur Charakterisierung von oberflächenreichen Festkörpern.

R. Havemann-Berlin, Über die Messung der Absorptionsspektren von Bredigschen Metallsolen und deren Bedeutung für die Theorie des festen Körpers.

P. H. Hermans-Utrecht, Die Kristallinität der Zellulosefasern nach röntgenographischen Messungen.

L. Hock-Marburg, Über die Wirkung der aktiven Kautschukfüllstoffe.

L. Holzapfel-Berlin, Adsorptionseffekte von Blutkomponenten an Quarz und Asbest.

G. F. Hüttig-Graz, Thermodynamik und Kinetik von Pulvern und Sinterkörpern.

M. Joly-Paris, Étude des transformations de quelques systèmes colloidaux au moyen de la biréfringence d'écoulement.

W. Kling-Düsseldorf, Der Waschvorgang als Umnetzung.

A. Küntzel-Darmstadt, Quellungserscheinungen von Kollagen in alkoholischer Salizylsäurelösung.

E. Manegold-Höxter, 1. Schaum 2. Freie und erzwungene Schwebungen (mit Farbfilmen).

F. H. Müller-Marburg, Oberflächenfilme.

J. Reitstötter-Berlin, Zur Synärese von Stärkegelen.

H. Reumuth-Witten/Ruhr, Phasenkontrast – Mikroskopie (Filmvortrag über Ergebnisse auf kolloidchemischen, -biologischen, -medizinischen und -technischen Anwendungsgebieten.

W. Scheele-Hannover, Rheometrie organischer Gläser.

I. N. Schulman-Cambridge, On the phenomenon of monolayer penetration, that is complex formation between monolayers at the oil/water interface, and substances soluble in either the oil or water phase.

G. V. Schulz-Mainz, Über den heutigen Stand viskosimetrischer Molekular-Gewichtsbestimmungen

M. v. Stackelberg-Bonn, Spontane Emulgierung als Folge einer negativen Grenzflächenspannung.

H. Thiele-Kiel, Über Ionotropie.

Die bisherigen Mitglieder sowie alle Freunde der Gesellschaft werden gebeten, ihre Anschrift dem derzeitigen Sekretär, Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Merheim rrh., Ostmerheimerstraße 200, mitzuteilen, da sämtliche Adressenunterlagen durch Kriegseinwirkung verlorengegangen sind.

Aus dem Institut für Kolloidchemie und chemische Technologie der Peter Pázmány Universität in Budapest

Über die Entstehung und Festigkeit von Oberflächenmembranen an Lösungen

Von A. Buzágh und J. Szönyi

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Juli 1949)

1. Die in der vorliegenden Abhandlung dargelegten Untersuchungen knüpfen sich eng an die Untersuchungen, die einer von uns über die Adhäsionserscheinungen und über die Struktur der Grenzschichten bereits seit geraumer Zeit ausgeführt hat. Diese Untersuchungen, und zwar insbesondere die mit Teilchen mikroskopischer Größe ausgeführten Messungen, haben weitgehende Auskünfte über das Wesen der Adhäsion und über die bei der Koagulation der Sole und Suspensionen auftretenden Kräfte gegeben[1]). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen haben einerseits unsere Vorstellungen über die Stabilität und Zustandsänderungen der dispersen Systeme — Lyosole und Suspensionen — wesentlich modifiziert, andererseits zwangsläufig neue Wege geöffnet, die aus dem Gebiete der dispersen Systeme zu dem nicht weniger wichtigen und bunten Gebiete der Kolloidik, namentlich zu den difformen Systemen, den Filmen und Fäden führen.

Wie bei den dispersen, so auch bei den difformen Systemen ist eine der primären Fragen die Entstehung und Darstellung dieser Gebilde. Analogerweise, wie die dispersen Systeme, können auch die difformen Systeme auf zweierlei Weise entstehen: durch Difformation und Kondensation. Die Difformation ist ebenso wie die Dispersion eine Oberflächenvergrößerung. Ein wesentlicher Unterschied besteht nur darin, daß die Dispersion eine diskontinuierliche, die Difformation aber eine kontinuierliche Oberflächenvergrößerung ist. Bezüglich der Kondensationsvorgänge hat man den Eindruck, daß tiefgreifende Unterschiede zwischen den Kondensationsvorgängen bestehen, die einerseits zur Entstehung von dispersen Systemen, andererseits zu der von difformen Systemen führen. Es ist nicht zu bezweifeln, daß die während der Entstehung der dispersen Systeme hervorgerufene Kondensation ein in jeder Richtung mit gleicher Wahrscheinlichkeit verlaufender Vorgang ist, infolgedessen von richtenden Wirkungen nur insofern beeinflußt wird, als innerhalb der Kondensationszentren (Kondensationsinseln) zwischen den aggregierten Einzelelementen ein Ordnungsvorgang vor sich gehen kann, — die zur Entstehung von difformen Systemen führenden Kondensationsvorgänge von vornherein gerichtete Vorgänge sind. Bei den letzteren wird ja die kondensierende (aggregierende) Substanz von richtenden Kräften zur anisodimensionalen Kondensation, d. h. zur Bildung von anisodimensionalen Gebilden — Filmen oder Fäden — gezwungen. Die richtenden Wirkungen können mechanischer, thermischer, elektrischer, chemischer und adsorptiver Natur sein. Mag aber die aggregierende Kraftwirkung von beliebiger Natur sein, so wirkt sie in jedem Falle zwischen dynamisch und räumlich unabhängigen Teilchen, Amikronen, Submikronen oder eventuell groben Individuen. Es verläuft also ein jeder zur Entstehung von difformen Systemen führende Kondensationsvorgang in dispersen Systemen, in homogenen Lösungen, in Solen oder in Suspensionen, bzw. Emulsionen. Es folgt aus diesen Überlegungen, daß alle diejenigen Faktoren, welche die Stabilität der dispersen Systeme und die Kraftwirkungen der dispersen Teilchen bestimmen und welche in den Zustandsänderungen, insbesondere in der Koagulation der dispersen Systeme, zur Geltung kommen, auch bei den Kondensationsvorgängen, die zur Entstehung von difformen Systemen führen, von maßgebender Bedeutung sind. In dieser Weise knüpfen sich die Fragen der Entstehung von difformen Systemen an den Problemkreis der Stabilität der dispersen Systeme.

2. Der häufigste Fall der Entstehung der difformen Systeme ist die mit der Adsorption verknüpfte Häutchenbildung. In dieser Weise entstehen die Oberflächenmembranen an den Lösungen von Pepton, Eiweißkörpern, Farbstoffen, Metallsulfiden usw. Wie alltäglich, ebenso bedeutsam ist diese Entstehungsweise der Membranen. Auch die Natur produziert in den Organismen sehr mannigfaltige Membranen von verschiedenen Strukturen und physikalischen Eigenschaf-

[1]) Vgl. A. Buzágh, Kolloidik (Dresden u. Leipzig 1936).

ten zu verschiedenen Zwecken. Diese entstehen meistens an Oberflächen von Lösungen bzw. an Grenzflächen von festflüssigen Systemen. Auch auf dem Gebiete der Technik ist die Membranbildung von großer Bedeutung. Die mannigfaltigen Membranfilter, die Schäume, die schaumartigen Gele (Spumoide), die aus Farbstoffen, Lacken und Firnissen dargestellten Filme sind Gebilde, deren Bedeutung sehr naheliegend ist. Es ist somit nicht zu verwundern, daß die Erscheinung der Häutchenbildung das Interesse mancher Forscher bereits ziemlich früh erweckt hat. Die erste Abhandlung wissenschaftlichen Charakters über diese Erscheinung von Ascherson ist im Jahre 1838 erschienen. Seitdem haben die Membranprobleme ziemlich viele Forscher aus verschiedenen Gesichtspunkten erörtert. Die meisten haben die Ursachen der Membranbildung gesucht, manche Forscher haben die physikalischen Eigenschaften, insbesondere die Festigkeit von verschiedenen Oberflächenhäutchen untersucht. Bedeutungsvolle Beobachtungen und Messungsergebnissen stammen insbesondere von Poggendorff[2]), Plateau[3]), Maragoni[4]), Oberbeck[5]), Schütt[6]), Ramsden[7]), Elster und H. Geitel[8]), Rhode[9]), M. V. Metcalf[10]), Plogmeier[11]), G. Nagel[12]), Wo. Ostwald, A. Steiner und M. Meissner[13]), H. Freundlich[14]).

Kurz zusammenfassend läßt sich aus den Abhandlungen der genannten Forscher feststellen, daß die Meinungen über die Ursachen der Entstehung von Oberflächenmembranen sehr geteilt sind; die Frage der Membranbildung ist somit keineswegs als gelöst zu betrachten. Zwischen der Meinung der genannten Forscher besteht aber insofern eine Übereinstimmung, als die Kapillaraktivität, und damit im Zusammenhang die Adsorption, von jedem als unerläßlicher Faktor betrachtet wird. Manche Forscher, so insbesondere Wo. Ostwald, Metcalf, Wilson, Ries und Steiner haben dabei auch anderen Faktoren maßgebende Bedeutung zugeschrieben. In der Tat genügt die große Kapillaraktivität nicht, um die Membranbildung an der Oberfläche der Lösungen zustande zu bringen. Es sind z. B. die Alkalisalze der Humussäuren stark kapillaraktiv, dennoch läßt sich an ihren Lösungen keine Membranbildung beobachten. Dagegen scheiden sich an der Oberfläche der sauer reagierenden Humuslösungen sehr schnell feste Häutchen ab, obwohl ihre Oberflächenspannung nur wenig kleiner als die des reinen Wassers ist. Somit ist das Prinzip der Oberflächenspannung nicht hinreichend, um die Membranbildung erklären zu können, es müssen auch andere Faktoren berücksichtigt werden. Manche Forscher, insbesondere Rohde, haben den Dispersitätsgrad als maßgebenden Faktor hervorgehoben, indem sie betonen, daß Oberflächenhäutchen nur aus kolloiden Lösungen entstehen können. Es ist nicht zu bezweifeln, daß sich feste und zusammenhängende Häutchen vorzüglich an kolloiden Lösungen bilden, es ist aber die Häutchenbildung nicht bei jeder Kolloidlösung zu beobachten. Andererseits sind viele amikroskopisch disperse Lösungen bekannt, bei denen die Häutchenbildung sehr ausgeprägt ist. — Andere Forscher haben die maßgebende Rolle den in der Grenzschicht der Lösung vor sich gehenden Vorgängen zugeschrieben. Zweifellos können die sekundären Vorgänge an der Grenzfläche der Lösung, wie Oxydation, Hydrolyse, die Häutchenbildung begünstigen und die Festigkeit der Häutchen beeinflussen, in vielen Fällen aber, wie z. B. bei Erdalkalikarbonatsolen, ist die große Häutchenbildungsfähigkeit kaum auf irgendwelche chemische Wirkung zurückzuführen.

Diese Widersprüche und im allgemeinen die Mangelhaftigkeiten unserer Kenntnisse über die Erscheinung der Membranbildung sind teils auf Mängel der Untersuchungsmethodik und teils darauf zurückzuführen, daß die Elementarvorgänge der Membranbildung der Untersuchung sehr schwer zugänglich sind.

3. Unsere Untersuchungen hatten den Zweck, erstens die unerläßlichen Bedingungen der Membranbildung festzustellen, dann — soweit möglich — über die Elementar-

[2]) J. C. Poggendorff, Pogg. Ann. **77**, 1 (1849).
[3]) Plateau, Pogg. Ann. **141**, 40 (1870).
[4]) C. Maragoni, Nuovo Cimento **5**, 239 (1872); **3**, 50, 97 (1879).
[5]) A. Oberbeck, Wied. Ann. **11**, 634 (1880).
[6]) K. Schütt, Ann. Physik **13**, 712 (1904).
[7]) W. W. Ramsden, Proc. Roy. Soc. **72**, 156 (1903).
[8]) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **38**, 508 (1889).
[9]) O. Rohde, Ann. Physik **19**, 935 (1906).
[10]) M. V. Metcalf, Z. physik. Chem. **52**, 1 (1905).
[11]) Plogmeier, Z. wiss. Photogr. **8**, 1029 (1910).
[12]) G. Nagel, Ann. Physik **29**, 1089 (1909).
[13]) Wo Ostwald u. A. Steiner, Kolloid-Z. **36**, 342 (1925); Wo. Ostwald u. M. Meißner, Kolloidchem. Beih. **26**, 1 (1928).
[14]) H. Freundlich, Kapillarchemie, 4. Aufl., Bd. II.

vorgänge der Membranbildung nähere Angaben zu verschaffen. Wir sind bei unseren Untersuchungen von folgenden Überlegungen ausgegangen. Es ist nicht zu bezweifeln, daß der Häutchenbildung die Adsorption, d. i. die Anreicherung des Gelösten an der Grenzfläche der Lösung vorausgeht. Wie bekannt, ist die Adsorption nicht nur von der Konzentration sondern auch von dem Zustand des Gelösten, von seinem Dispersitätsgrad, von seinen elektrischen und lyotropen Eigenschaften und auch von der Morphologie seiner Elementarteilchen abhängig, und somit ist zu erwarten, daß auch die Membranbildung an der Oberfläche einer Lösung vor allem von diesen Eigenschaften, bzw. von denjenigen Faktoren abhängig ist, von denen sich diese Eigenschaften beeinflussen lassen. Solche Faktoren sind: die Art des Lösungsmittels, die Art und Konzentration der in der Lösung anwesenden Fremdstoffe und die Temperatur.

Die erwähnten Eigenschaften bzw. Faktoren bestimmen nicht nur die Adsorption (adsorbierte Menge und den Zustand der Adsorptionsschicht), sondern auch die sekundären Vorgänge und Wirkungen in der Grenzschicht und somit die endgültige Struktur der letzteren. Die sekundären Vorgänge sind durch Kohäsionskräfte bewirkte Wechselwirkungen zwischen den Komponenten der Adsorptionsschicht. Sie sind also dem Wesen nach von gleicher Natur und sie werden von denselben Faktoren beeinflußt wie die Zustandsänderungen der dreidimensionalen Aggregate. Es ist offensichtlich, daß auch diese sekundären Vorgänge am einfachsten durch die Änderung der Zusammensetzung des Dispersionsmittels, d. h. durch Hinzufügen von fremden Stoffen beeinflußt werden können. Die fremden Stoffe werden in der Grenzschicht gleichfalls angehäuft und sie können infolgedessen diejenigen Kraftwirkungen zwischen den wesentlichen Bestandteilen des Oberflächenhäutchens, die die mechanischen, elektrischen, optischen Eigenschaften des letzteren maßgebend bestimmen, bedeutsam beeinflussen.

In dem ganzen, heute noch sehr schwer übersichtlichen Problemkreis ist eine der primärsten Fragen: welche sind diejenigen chemischen und physikalischen Eigenschaften, die einem gelösten Stoff Membranbildungsfähigkeit erteilen, und durch welche Eigenschaften läßt sich die Membranbildungsfähigkeit beeinflussen. Auf Grund der Ergebnisse der Adhäsionsuntersuchungen ist zu erwarten, daß sich die Membranbildung bei wässerigen Lösungen vor allem mit Elektrolyten wesentlich und charakteristisch beeinflussen läßt und somit man vor allem durch systematische Untersuchung der Elektrolytwirkung die Gesetzmäßigkeiten der Membranbildung erkennen können wird. Entsprechend den oben angeführten Überlegungen haben wir zunächst ein entsprechendes Versuchsmaterial und eine zweckmäßige Untersuchungsmethodik auszuwählen versucht. Als ein sehr günstiges Versuchsmaterial haben sich die Verbindungen (Farbstoffe) der Triphenylmethangruppe erwiesen. Diese Verbindungen besitzen nämlich im allgemeinen große Membranbildungsfähigkeit. Andererseits sind bei diesen Verbindungen die durch chemische Zusammensetzung bedingten molekularen Eigenschaften, wie Polarität, basischer und sauerer Charakter mit großer, dabei übersichtlicher Variabilität vertreten. Infolgedessen stellen diese Verbindungen auch zur Untersuchung des Einflusses von molekularen Eigenschaften ein günstiges und modellmäßiges Versuchsmaterial dar.

Als Untersuchungsmethodik haben wir neben mikroskopischen und ultramikroskopischen Beobachtungen die Messung der Membranfestigkeit angewandt. Es wurde die Scherfestigkeit der an der Oberfläche von elektrolythaltigen Farbstofflösungen entstehenden Membranen gemessen. Die Methode war im Prinzip eine Torsionsmethode, die einigermaßen in anderer Ausführung bereits von Schütt, G. Nagel und O. Rhode angewandt wurde. Der Apparat hatte folgendes Aussehen: Ein Stahlfaden von ca. 0,1 mm Durchmesser trug an seinem unteren Ende einen Glasschwimmer, und zwar eine senkrecht aufgehängte quadratische Glasplatte und war oben an einem Torsionskopfe befestigt. Rhode und Nagel haben zu ihren ähnlichen Messungen einen zylinder- bzw. kugelförmigen Glasschwimmer angewandt. Unterhalb des Schwimmers stand die runde Glasschale mit soviel Flüssigkeit, daß die Glasplatte ca. zur Hälfte eintauchte. Daß die Lösung immer genau dieselbe Höhe erreichte, war nicht erforderlich, weil die Breite der Platte in ihrer ganzen Höhe genau dieselbe war. Die Messung wurde derart ausgeführt, daß der Torsionskopf vorsichtig bis zu dem Winkel gedreht wurde, bei dem die Schwimmplatte aus ihrer Ruhelage ausschlug. In diesem Momente war die Membran zerrissen, und es wurde der zugehörige Drehungswinkel abgelesen. Der Torsionswinkel bzw. das durch Torsion ausgeübte Drehmoment ist das Maß der Scherfestigkeit der Membran. Ist F der Schermodul der Drahtsubstanz, l die Länge und r der Radius des Drahtes, R die Hälfte der Breite der Schwimmplatte, so ist die zum Zerreißen der Membran nötige Kraft, wenn der Draht um den Winkel φ tordiert wird:

$$P = \frac{\pi \cdot \varphi \cdot r^4 \cdot F}{2 \cdot 57{,}3 \cdot l \cdot R}.$$

Eine unerläßliche Voraussetzung der Anwendbarkeit dieser Methode ist die Unbeweglichkeit der Membran beim Tordieren des Drahtes, d. h. daß sich die Membran beim Drehen des Drahtes mit dem Schwimmkörper nicht dreht. Deshalb haben wir abweichend von der Methode von Rohde und Nagel als Schwimmkörper anstatt Zylinder oder Kugel eine Platte angewendet. Verwendet man nämlich zylinder- oder kugelförmige Schwimmkörper, so läßt sich die Membranfestigkeit nur in dem Falle messen, daß die Membran an der Wand des Schwimmkörpers genügend fest haftet; sonst tritt eine Gleitung zwischen der Membran und dem Schwimmkörper auf, und das ausgeübte Drehmoment ist höchstens ein Maß der Haftfähigkeit der Membran an der Wand des Schwimmkörpers, nicht aber dasjenige für die Membranfestigkeit. Es ist die genügende Haftfähigkeit der Membran an der Wand des Gefäßes ebenso wesentlich; denn wenn diese Haftfähigkeit kleiner als die zum Zerreißen nötige Kraft ist, so trennt sich die Membran von der Wand des Gefäßes und dreht sich mit der Schwimmplatte, ohne daß Zerreißen eintritt.

Diese störende Wirkung haben wir durch Verwendung eines Hilfsapparates (Abb. 1 und 2) ausgeschaltet. Dieser ist ein Gestell, auf das zwei Silberstreifen genietet wurden. Die Silberstreifen

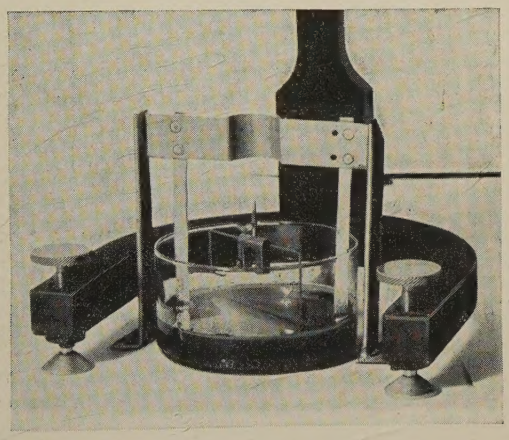


Abb. 1

trugen je ein U-förmig gebogenes und in entgegengesetzter Richtung stehendes Silberblech. Die U-förmigen Silberbleche tauchten bis zur Hälfte in die Versuchsflüssigkeit ein, und die Drehrichtung des Torsionsdrahtes war der Bogenrichtung der Silberbleche entgegengesetzt. Der Abstand zwischen den zwei U-förmigen Silberblechen, entsprach der Breite der Schwimmplatte. Mit diesem Apparat ließ sich das Drehen der ganzen, noch nicht zerrissenen Membran verhindern; die Schwimmplatte fängt sich nur in dem Moment zu drehen an, wenn die Membran am Rande der Schwimmplatte zerreißt.

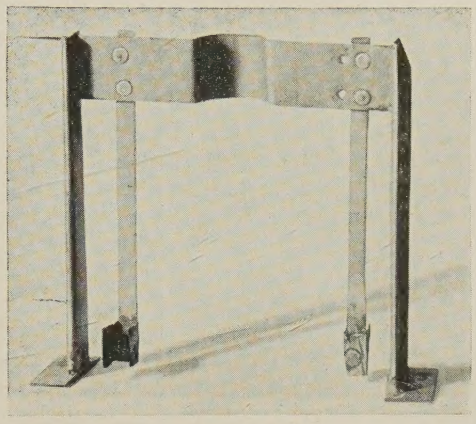


Abb. 2

4. Aus den zahlreichen Untersuchungsergebnissen ließ sich vor allem feststellen, daß man zwischen zwei Haupttypen der untersuchten Verbindungen unterscheiden kann. Die Verbindungen des ersten Typus ergeben allein, also auch ohne Anwesenheit von Elektrolyten, Membranen von meßbarer Festigkeit. In dieser Art verhält sich das Eosin, Erythrosin, Phloxin, Fuchsin, Methylviolett und Wasserblau. Die Verbindungen des zweiten Typus ergeben allein, also in elektrolytfreier Lösung, keine Membran, dagegen bilden sie in Anwesenheit von entsprechenden Elektrolyten bereits mit freiem Auge sichtbare Membranen. Die letztere Eigenschaft findet man beim Kristallviolett, Malachitgrün, Brillantgrün und Säuregrün. Die in Anwesenheit von Elektrolyten entstehenden Membranen sind entweder flüssig oder fest. Flüssige Membranen entstehen in Anwesenheit von neutralen Salzen. Für diese ist es charakteristisch, daß sie, obwohl bereits mit freiem Auge und noch besser unterm Mikroskop sichtbar, überhaupt keinen Torsionswiderstand zeigen. Unter dem Mi-

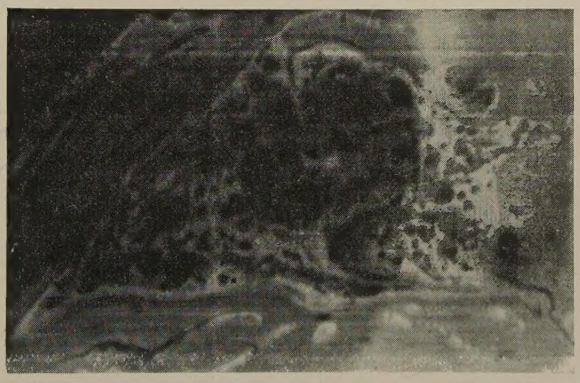


Abb. 3 Flüssige Kristallviolettmembran

kroskop sind bei diesen kleine, auf der Oberfläche ausbreitete Flüssigkeitsscheiben sichtbar (Abb. 3).

Wird die Membranbildung durch Säure oder Lauge hervorgerufen, so ist die Membran fest; sie besitzt also meßbare Scherfestigkeit, wie die Membranen ersten Typus. Die Membranen mit meßbarer Scherfestigkeit sind entweder spröd und brüchig (Abbildung 4), oder biegsam und infolgedessen faltig (Abb. 5).

In dieser Gliederung der untersuchten Verbindungen kommt unverkennbar der Einfluß des polaren Charakters zum Ausdruck. Diejenigen Verbindungen, die auch ohne

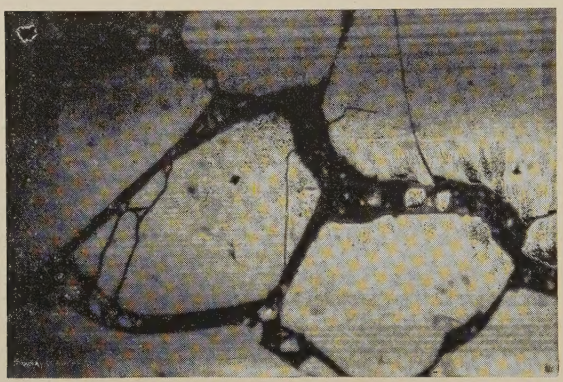


Abb. 4 Spröde Methylviolettmembran

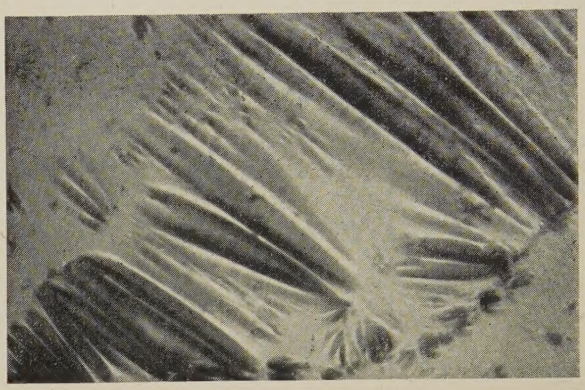


Abb. 5 Faltige Erythrosinmembran

Anwesenheit von Elektrolyten feste Membranen bilden, wie z. B. das Fuchsin, das zwei NH_2-Gruppen und eine —NH·HCl-Gruppe enthält, besitzen eine stärkere Polarität als das Kristallviolett sowie das Malachitgrün und Brillantgrün, in denen nur eine stark polare Gruppe vorhanden ist. Die letzteren Verbindungen ergeben in elektrolytfreien Lösungen keine Membranen, und ihre durch Einwirkung von Salzen entstehenden Membranen besitzen einen flüssigen Charakter. Diese Regelmäßigkeiten beweisen also eindeutig, daß für die Membranbildung und die mechanischen Eigenschaften der Membranen die intermolekularen Kräfte maßgebend sind.

Tabelle 1 I. Gruppe

HCl		NaOH		NaCl		$BaCl_2$		$AlCl_3$		Na_2SO_4		NaH_2PO_4	
c	φ	c	φ	c	φ	c	φ	c	φ	c	φ	c	φ
				1. Fuchsin. $\varphi_0 = 3100°$									
0,00	3100	0,00	3100	0,00	3100	0,00	3100	0,00	3100	0,00	3100	0,0	3100
0,08	2720	0,08	3280	0,1	3200	0,08	3080	0,08	3050	0,2	3120	0,2	3090
0,2	2160	0,2	3250	0,6	3190	0,2	2960	0,2	3040	1,0	3160	0,8	3110
0,8	2100	0,8	3310	1,0	3150	0,8	2990	5,0	3040	2,0	3180	1,5	3040
5,0	1990	1,5	3210	2,0	3150	1,5	3100	8,0	3060			5,0	3070
15,0	2020	5,0	3150	7,2	3180	5,0	3080					9,6	3000
	Dissolution ↓	15,0	3120		Koagulation ↓	15,0	3100		Koagulation ↓		Koagulation ↓		Koagulation ↓
				2. Methylviolett. $\varphi_0 = 2300°$									
0,0	2300	0,0	2300	0,0	2300	0,0	2300	0,0	2300	0,0	2300		
0,2	2400	0,3	2700	0,6	2370	0,6	2860	0,1	2320	0,2	2880		
0,8	2070	0,7	3060	1,2	2430	1,2	2960	0,2	2320	4,0	2940		
1,6	1900	2,0	3060	3,0	2560	12,0	2980	0,8	2250	6,0	3000		
4,8	1820	4,0	2810	10,0	2980			1,6	2110	10,0	3030		
16,0	1850	10,0	2920	20,0	3100			4,8	2400				
32,0	1800							16,0	2380				
	Dissolution ↓		Koagulation ↓		Koagulation ↓		Koagulation ↓		Koagulation ↓		Koagulation ↓		

Tabelle 2

II. Gruppe

HCl		NaOH		NaCl		$BaCl_2$		$AlCl_3$		Na_2SO_4	
c	φ	c	φ	c	φ	c	φ	c	φ	c	φ
				1. Erythrosin. $\varphi_0 = 2400^0$							
0,0	2400	0,0	2400	0,0	2400	0,0	2400	0,00	2400	0,0	2400
0,1	2180	0,2	2010	0,2	2270	0,2	2520	0,02	2380	2,0	2340
0,2	2130	15,0	740	1,5	2300	1,5	3000	0,2	2320	10,0	2340
0,7	2310	20,0		15,0	2300	70,0	3070	0,3	2390	40,0	2360
0,9	2570			20,0	2300			0,8	2930	100,0	2350
1,0	2900			70,0	2370			1,5	2820		
3,5	3120			200,0	2350			2,0	2820		
	Koagulation		Dissolution	1800,0	2320		Koagulation		Koagulation		
				2. Phloxin. $\varphi_0 = 2400^0$							
0,00	2400	0,0	2400	0,0	2400	0,0	2400	0,00	2400	0,0	2400
0,09	3140	0,7	2360	0,6	2440	0,1	2550	0,02	2790	0,2	2830
0,1	3210	1,3	2210	7,0	2500	0,6	3040	0,09	2890	0,8	3010
0,5	3230	2,0		14.0	2500	1,3	3100	0,2	2980	1,5	3070
0,8	3310			2100,0	2690	2,4	3100	0,8	3160	4,8	3040
9,0	3330					14,0	3050			8,0	3090
16,0	3340					16,0	3100			16,0	3160
	Koagulation		Dissolution				Koagulation		Koagulation		
				3. Eosin. $\varphi_0 = 2300^0$							
0,0	2300	0,00	2300	0,0	2300	0,00	2300	0,00	2300	0,0	2300
0,8	3090	0,08	1570	0,1	1670	0,08	1980	0,02	2300	0,2	1680
1,5	3100	0,1	1470	0,6	1380	0,1	1970	0,08	2200	2,0	1520
3,0	3220	0,8	100	1,0	1400	0,8	2260	0,10	2560	4,0	1900
		1,0		3,5	1410	1,5	2180	0,3		20,0	2000
	Koagulation		Dissolution	5,0	1440	4,0	2460		Koagulation		
				12,0	1530	8,0	2610				
				18,0	1510	16,0	2910				

Tabelle 3

III. Gruppe

				Wasserblau. $\varphi_0 = 2500^0$							
0,0	2500	0,0	2500	0,00	2500	0,0	2500	0,000	2500	0,0	2500
0,2	2050	1,6	2440	0,06	2460	0,2	2220	0,008	2460	4,8	2310
0,8	1540	32,0	1940	1,2	2290	0,8	2120	0,016	2690	9,6	1160
3,2	1200	320,0	1880	6,0	2690	1,6	2030	0,08	2420	15,0	840
4,8	1270			60,0	1730	4,8	1920	0,2	2520	32,0	1160
15,0	1450			200,0	1540	15,0	1860	0,8	2890	48,0	1900
20,0	1520					24,0	2010		Koagulation		
24,0	1550										

5. Den Einfluß der Elektrolyte auf die Membranbildung, bzw. auf die Festigkeit der Membranen haben wir vorwiegend bei denjenigen Verbindungen untersucht, die bereits auch ohne Anwesenheit von Elektrolyten feste Membranen erzeugen. In den die Messungsergebnisse darstellenden Tabellen und Abbildungen bedeutet c die Elektrolytkonzentration in Millimol pro Liter, φ_0 den Torsionswinkel bei elektrolytfreier und φ denjenigen bei elektrolythaltiger Lösung.

Aus den Untersuchungsergebnissen ist es vor allem zu ersehen, daß in der durch Elektrolyte hervorgerufenen Änderung der Membranfestigkeit der Einfluß des chemischen Charakters der Membransubstanz eindeutig zum Ausdruck gelangt. Es sind drei verschiedene Gruppen zu unterscheiden: I. positive, II. negative und III. amphotere Gruppe.

Zu der I. positiven Gruppe gehören die alkalischen Verbindungen wie Fuchsin und Methylviolett, die NH_2-Gruppen enthalten und somit mit Säuren leicht lösliche Verbindungen eingehen. Die Festigkeit der Membranen dieser Gruppe ist in Anwesenheit von Säuren kleiner als in rein wässeriger Lösung und nimmt mit zunehmender Säurekonzentration stetig ab. Dagegen zeigt sie in Anwesenheit von Laugen eine Zunahme.

In der II., also negativen Gruppe finden sich die Verbindungen, die Karboxylgruppen enthalten und somit mit Laugen lösliche Verbindungen eingehen. So verhält sich das Erythrosin, Phloxin und Eosin. Die Membranfestigkeit ist bei dieser Gruppe in Anwesenheit von Laugen größer und in Anwesenheit von Säuren kleiner als in elektrolytfreien Lösungen. Die Änderung der Membranfestigkeit verläuft gleichfalls stetig mit zunehmender Alkali- bzw. Säurekonzentration.

Ein amphoteres Verhalten zeigt das Wasserblau (III. Gruppe). Es enthält eine substituierte Amidogruppe und eine sauer reagierende Sulfogruppe. Dementsprechend wird die Festigkeit seiner Oberflächenmembranen sowohl durch Zusatz von Säuren wie von Laugen vermindert.

Diese Regelmäßigkeiten beweisen deutlich, daß die Membranbildung bzw. die Änderung der Membranfestigkeit durch Elektrolyte eng mit der Änderung des Dispersitätsgrades, d. h. mit Peptisation und Koagulation zusammenhängt, in dem Sinne nämlich, daß der Zunahme des Dispersitätsgrades eine Abnahme und der Abnahme des Dispersitätsgrades eine Zunahme der Membranfestigkeit entspricht. Dies haben wir auch mit mikroskopischen und ultramikroskopischen Untersuchungen feststellen können. Alle diejenigen Lösungen, die Membranbildungsfähigkeit zeigen, sind Kolloidlösungen. Der Antagonismus zwischen der Änderung des Dispersitätsgrades und der Änderung der Membranfestigkeit durch Zusatz von Elektrolyten ist deutlich zu sehen. Vergleicht man nämlich Lösungen mit verschiedener Membranfestigkeit, so läßt sich ohne Ausnahme feststellen, daß einer größeren Membranfestigkeit stets ein kleinerer Dispersitätsgrad entspricht. Und wird umgekehrt durch Zusatz entsprechender Säure- bzw. Alkalimenge eine vollständige Dissolution hervorgerufen, dann verliert die Lösung ihre Membranbildungsfähigkeit.

6. Die enge Beziehung zwischen Dispersitätsgrad und Membranbildungsfähigkeit kommt auch in dem Einfluß der Temperatur auf die Membranfestigkeit zum Ausdruck. Mit der Erhöhung der Temperatur nimmt die Membranfestigkeit sehr stark ab. Dies läßt sich bereits bei elektrolytfreien Lösungen feststellen. Wie aus der Tabelle IV. zu ersehen ist, ist der Einfluß der Temperatur bei manchen Verbindungen so stark, daß die Membranbildung bereits bei 30—40° C vollkommen aufhört.

Tabelle IV

Einfluß der Temperatur auf die Membranfestigkeit

	φ			
	20° C	40° C	60° C	80° C
Fuchsin	3100	1920	890	0
Methylviolett	2400	0	0	
Phloxin	2400	1830	1470	1010
Wasserblau	2500	1830	1540	1340

Denselben Einfluß findet man auch bei den elektrolythaltigen Lösungen in dem Falle, wenn durch Zusatz des Elektrolyten mit zunehmender Konzentration die Membranfestigkeit monoton abnimmt, wie dies z. B. bei Fuchsin-Salzsäure der Fall ist (Tabelle V). Mit zunehmender Konzentration der Salzsäure nimmt nämlich unabhängig von der Temperatur der Dispersitätsgrad ab, und zwar umso stärker, je höher die Temperatur ist.

Tabelle V

Der Einfluß der Salzsäure auf die Festigkeit der Fuchsinmembranen bei verschiedenen Temperaturen

	φ			
c	17° C	28° C	43° C	61° C
0	3100	2380	1830	950
0,02	2620			
0,06	2350	1830	1045	510
0,1	2450	1410	750	0
0,20	2420	1390	0	0
0,40	—	950		
1,0	2400	880		
1,6	2400	830		

Wenn bei Anwesenheit des Elektrolyten die Membranfestigkeit größer ist als auf elektrolytfreier Lösung, kann — wie dies in einer nachfolgenden Abhandlung näher erörtert wird — die Membranfestigkeit bei höherer Temperatur mit zunehmender Konzentration des Elektrolyten, anstatt stetig zuzunehmen, ein Maximum durchlaufen. Diese Erscheinung hängt zweifellos mit zwei antagonistischen Wirkungen zusammen, jedenfalls entspricht dem Maximum der Membranfestigkeit ein Minimum des Dispersitätsgrades.

7. Aus den Versuchsergebnissen ist ferner zu ersehen, daß die neutralen Salze im allgemeinen einen geringeren Einfluß auf die Membranfestigkeit haben als die Säuren und Laugen. Es ist im allgemeinen charakteristisch, daß die neutralen Salze bei jeder der angeführten Verbindungen eine Verminderung des Dispersitätsgrades verursachen und bei genügend großer Konzentration eine vollständige Koagulation hervorrufen. Infolge der Verminderung des Dispersitätsgrades nimmt die Membranfestigkeit zu. Die Zunahme der Membranfestigkeit läßt sich fast bis zum Eintritt der Koagulation verfolgen. Wird aber die Lösung vollständig koaguliert, dann läßt sich die Membranfestigkeit nicht mehr reproduzierbar messen. Die Ursache liegt darin, daß die Membranen der koagulierten Lösungen sehr spröd und ungleichmäßig sind.

Alle diese Ergebnisse sprechen eindeutig dafür, daß die Membranbildung eng mit dem Kolloidzustand verbunden ist. Zugleich beweisen sie aber, daß allein der Kolloidzustand noch keineswegs als eine genügende Voraussetzung der Membranbildung zu betrachten ist. Es ist dabei notwendig, daß zwischen den Kolloidteilchen Kohäsionskräfte von einer entsprechenden Intensität wirken. Sind diese Kräfte zu klein, ist also die Lösung stark stabilisiert, wie das in Anwesenheit von peptisierend wirkenden Stoffen der Fall ist, dann entsteht entweder keine oder nur eine flüssige Membran. Sind die Kohäsionskräfte zu groß, dann ist die Membran spröd, unregelmäßig, oder aber es kann die Membranbildung in diesem Falle auch ausbleiben. Das ist bei vollständig koagulierten Lösungen der Fall.

Bei dem Einfluß der Salze lassen sich innerhalb der einzelnen Gruppen auch individuelle Eigentümlichkeiten der betreffenden Verbindungen feststellen. So ist z. B. bei der II. Gruppe auffallend, daß, während die Festigkeit der Methylviolettmembran durch verschiedene Elektrolyte eine starke Änderung erleidet, diejenige der Fuchsinmembran sich nur mit Säuren wesentlich beeinflussen läßt. Ein Unterschied zeigt sich auch bei der Einwirkung von Barium- und Aluminiumionen. Beim Methylviolett wirken die Aluminiumionen entsprechend einer Minimumkurve, dagegen ist beim Fuchsin die Wirkung der beiden Ionen zwar klein aber entgegengesetzt wie beim Methylviolett.

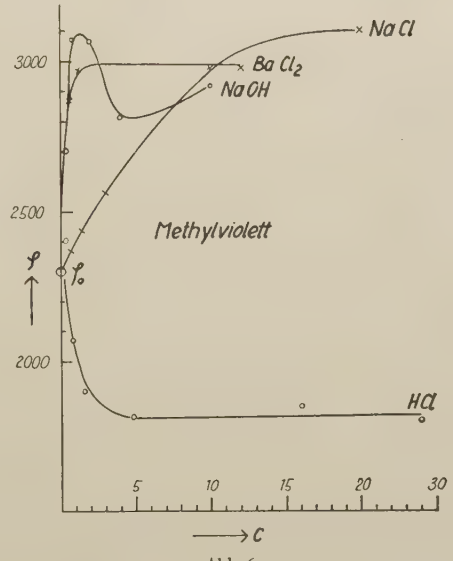


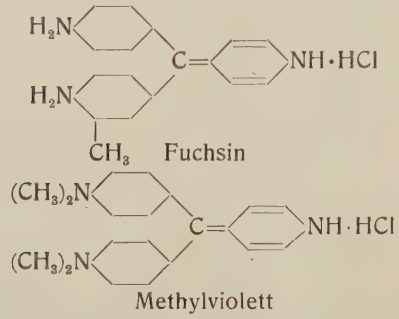
Abb. 6

Innerhalb der II. Gruppe nimmt die Festigkeit der Phlochsinmembran durch Zusatz von jedem beliebigen Salz zu. Dagegen zeigt die Festigkeit der Eosinmembran in Anwesenheit von Bariumchlorid ein Minimum bei kleiner Bariumchloridkonzentration. Auch beim Natriumchlorid und Natriumsulfat läuft die Konzentrationskurve der Membranfestigkeit von Eosin durch ein Minimum, die beiden Salze vermindern aber im ganzen Konzentrationsgebiet die Membranfestigkeit. Beim Erythrosin sind ähnliche Verhältnisse vorhanden, nur bleiben die Minima aus. Die Aluminiumionen wirken beim Erythrosin entsprechend einer Minimum-Maximumkurve.

Das Wasserblau zeigt insofern ein abweichendes Verhalten, als die Festigkeit seiner Membranen nicht nur durch Säuren und Laugen, sondern auch durch neutrale Salze vermindert wird. Dies steht damit in Übereinstimmung, daß die Wasserblaulösung von neutralen Salzen nicht koaguliert wird.

Auch in der Elektrolytwirkung kommt der bereits erwähnte Einfluß der Polarität zum Ausdruck. Dies ist insbesondere bei

den Verbindungen der I. Gruppe ausgeprägt. Das Fuchsin hat zweifellos eine stärkere Polarität als das Methylviolett, weil das Fuchsin drei stark polare Gruppen (zwei NH_2 und eine $NH \cdot HCl$) enthält, und im Methylviolett nur eine stark polare Gruppe (NH_2Cl) vorhanden ist:

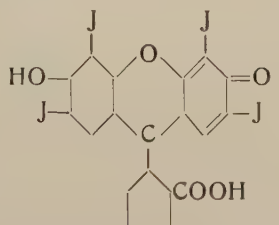


Fuchsin

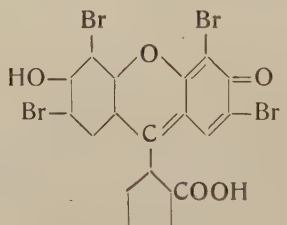
Methylviolett

Der Unterschied zwischen den Polaritäten kommt bereits bei den Membranen der elektrolytfreien Lösungen zum Ausdruck. (Vgl. φ-Werte). Die Polarität ist aber auch für die Koagulationswerte der Elektrolyte maßgebend. Es ist aus den Tabellen zu ersehen, daß die Koagulationswerte beim Fuchsin viel kleiner sind als beim Methylviolett.

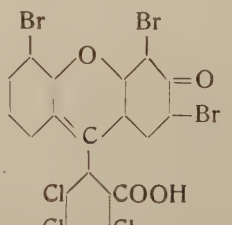
Bei den Verbindungen der II. Gruppe (Erythrosin, Eosin und Phlochsin) sind die Unterschiede in der Polarität weniger ausgeprägt, offenbar deshalb, weil diese Verbindungen viele und innerhalb des Moleküls regelmäßig verteilte polare Gruppen enthalten:



Erythrosin



Eosin



Phlochsin

Die individuellen Eigenschaften bzw. Unterschiede sind bei diesen Verbindungen nicht so sehr in den polaren Eigenschaften sondern vielmehr in der räumlichen Verteilung der charakteristischen Gruppen innerhalb des Moleküls, also in der molekularen Morphologie zu suchen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Membranbildungsfähigkeit neben den molekularen Eigenschaften diejenigen Faktoren bestimmen, welche auch den Dispersitätsgrad und die zwischen den Teilchen wirksamen Kräfte beeinflussen. Die zwischen den Teilchen wirksamen Adhäsionskräfte spielen bei der Membranbildung eine ebenso maßgebende Rolle, und ihre Änderung kommt in der der Membranfestigkeit ebenso zum Ausdruck wie in der Stabilität der Sole und Suspensionen.

Zusammenfassung

1. Es wird die Scherfestigkeit der Oberflächenmembranen der Lösungen von Triphenylmethanverbindungen mit einer von uns modifizierten Torsionsmethode nach Rhode gemessen. Es wird insbesondere die Wirkung der verschiedenen Elektrolyte auf die Festigkeit der Oberflächenmembranen untersucht.

2. Es wird gezeigt, daß sich die untersuchten Verbindungen nach ihrer Membranbildungsfähigkeit in zwei Gruppen einreihen lassen. Die Verbindungen der ersten Gruppe ergeben bereits an der Oberfläche ihrer elektrolytfreien Lösungen feste Membranen. So verhält sich das Fuchsin, Methylviolett, Eosin, Erythrosin, Phlochsin und Wasserblau. Die Verbindungen der zweiten Gruppe bilden nur in Anwesenheit von Elektrolyten Oberflächenmembranen. Die letzteren zeigen einen flüssigen Charakter. In dieser Weise verhält sich das Kristallviolett, Malachitgrün, Brillantgrün und das Säuregrün. In dem Unterschied zwischen der Membranbildungsfähigkeit der ersten zwei verschiedenen Gruppen kommt der Einfluß der polaren Eigenschaften deutlich zum Ausdruck.

3. Bei der Elektrolytwirkung auf die Membranfestigkeit zeigen sich wesentliche Unterschiede zwischen den Verbindungen saueren, basischen und amphoteren Charakters. Die Festigkeit der Membranen von basischen Verbindungen nimmt durch Zusatz von Säuren ab und durch Zusatz von Laugen zu. Das Verhalten der Verbindungen sauren Charakters ist entgegengesetzt. Das Wasserblau, das sowohl positive wie negative Gruppen enthält, verhält sich amphoter; die Festigkeit seiner Membranen wird sowohl durch Säuren wie durch Laugen vermindert.

4. Es wird gezeigt, daß zwischen der Änderung der Membranfestigkeit und der des Dispersitätsgrades der Lösung, aus der die Membran entsteht, ein Antagonismus besteht. Eine Zunahme des Dispersitätsgrades bewirkt stets eine Abnahme der Membranfestigkeit. Bei vollständiger Dissolution, also beim Aufhören des kolloiden Zustandes des Gelösten, hört die Membranbildung auf. Die Abnahme des Dispersitätsgrades ruft eine Zunahme der Membranbildung hervor. Eine vollständige Ausflockung verhindert gleichfalls die Membranbildung.

5. Es folgt aus den unter 2.—4. angeführten Feststellungen, daß für die Membranbildung ein gewisser kolloider Lösungszustand der günstigste Zustand ist. Es müssen aber dabei auch Adhäsionskräfte von entsprechender Intensität zwischen den Teilchen wirken, denn der stark peptisierte Zustand ist zur Membranbildung ebenso ungünstig, wie die vollständige Koagulation.

6. Es wird gezeigt, daß die polaren Eigenschaften des Gelösten auch bei der Elektrolytwirkung auf die Membranfestigkeit zum Ausdruck gelangt. Die Membranen der Verbindungen stärkerer Polarität besitzen größere Festigkeit als diejenigen der weniger polaren Verbindungen.

7. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Bildung der Oberflächenmembranen dem Wesen nach von denselben Eigenschaften beherrscht wird, die auch bei den anderen Aggregationsvorgängen, wie bei der Koagulation, maßgebend sind und den Lösungszustand des Gelösten bestimmen. Wie bei der Koagulation und Peptisation, so sind auch bei der Membranbildung neben dem Dispersitätsgrad, den lyotropen, polaren und morphologischen Eigenschaften die Adhäsionskräfte zwischen den Teilchen ausschlaggebend. Die Änderung der letzteren gelangt in der Änderung der Membranfestigkeit deutlich zum Ausdruck.

Aus der Chemischen Abteilung am Hygienischen Institut der Universität Kiel

Zur Inversion der Doppelbrechung von Seifensolen

Von Heinrich Thiele

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Juli 1949)

Für die reversible Umkehr des Vorzeichens der Doppelbrechung von Seifensolen[1]) ist zu bemerken, daß bei den angewandten Konzentrationen von 0,01 normal die Seifen nicht molekular sondern in der Hauptsache kolloid gelöst sind. Nur mizellare Lösungen ergeben die beschriebene Inversion der Fließanisotropie und die übrigen Änderungen der Mizelleigenschaften im Inversionspunkt. Das echt gelöste Natriumoleat ist optisch isotrop. Die röntgenographisch bestimmte Kristallstruktur läßt sich — wie sonst bei kolloiden Dispersionen — auch bei den Seifen vom festen Zustand auf die Struktur der Mizellen übertragen. Daß dies auch für die Seifen erlaubt ist, haben zuerst Becker und Jancke[2]) und dann Thiessen, Hesse, Gundermann, Stauff, Philippoff und Kiessig[3]) gezeigt. Bei den Hochpolymeren nehmen nach F. H. Müller die Makromoleküle vielfach die bevorzugten kristallähnlichen Lagen ein. Über die Kristalle der Fettsäuren und Seifen liegen aus Röntgenanalysen Daten vor, welche wir für eine Deutung der Reversibilität der Vorzeichenumkehr bei der Strömungsdoppelbrechung verwenden. Nach Zsigmondy und McBain ist es von geringerer Wichtigkeit, ob man die freien Fettsäuren oder die Salze annimmt. Der Grad der Dissoziation des Karboxyls, die Stärke der Ladung bestimmt den Grad der Hydrophilie und damit die Gestalt der Mizellen. Nimmt die Dissoziation zu, werden Wasserdipole angelagert. Dadurch wird das andere Ende des Fettsäuremoleküls, die hydrophobe Paraffinkette, abgestoßen.

Wird dagegen die Ladung, die Dissoziation des Karboxylions herabgesetzt, so nimmt die Hydrophilie ab. Nun überwiegen die Nebenvalenzen der Paraffinketten, welche sich aneinanderlagern.

Seifenblasen und Aufbauschichten beweisen die aufeinanderfolgenden Schichten von Fettsäuremolekülen. Seifen bilden gern Doppelmoleküle. Die Schichtdicke einer Doppelschicht beträgt rund 48 Å, das Doppelte der Länge eines Fettsäuremoleküls. Die Größenverhältnisse der Fettsäuremoleküle waren seinerzeit nicht richtig angegeben. Die Schmalseite beträgt 4,6 Å und die Länge 24 Å. Hiervon bleiben die experimentellen Ergebnisse und Versuche zur Deutung unbeeinflußt.

[1]) H. Thiele, Kolloid-Z. **112**, 73 (1949).
[2]) Becker u. Jancke, Z. physik. Chem. **99**, 266 (1921).
[3]) Thiessen, A., Angew. Chem. **51**, 321 (1938).

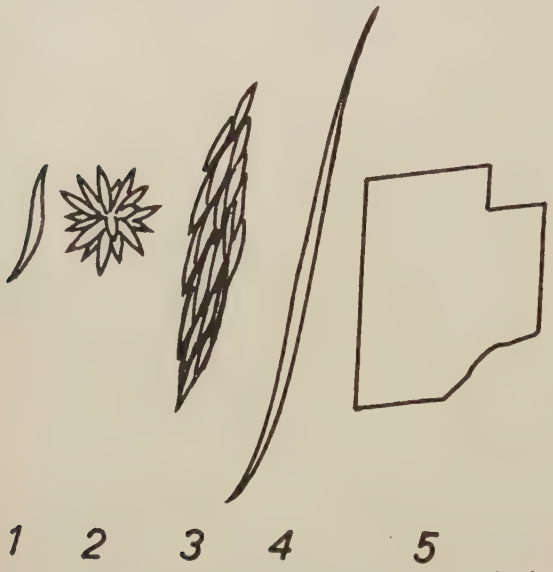


Abb. 1 bis 5: Mizellen in gealterten Seifensolen. 50–250-fach im Polarisationsmikroskop

Die im Polarisationsmikroskop bei 50—250-facher Vergrößerung in gealterten 0,01 normalen Seifensolen erkennbaren Formelemente sind in der Abbildung 1 bis 5 dargestellt. Abbildung 1 gibt einen Kristalliten wieder, der häufig gefunden wird. Einen Seifenkern, einen radialen Sphäriten aus isotropen Solen zeigt die Abb. 2. Zuweilen sieht man Polyone aus annähernd parallel gelagerten Mikrokristallen der Abb. 3. Die langgestreckten Fäden der Abb. 4 erhält man hauptsächlich aus hydrophilen Solen. Dagegen erscheinen die Blättchen der Abb. 5 bei den hydrophoben Solen.

Würden die Mizellen etwa isodimensional sein[4]), müßte eine Deformationsdoppelbrechung zu erwarten sein. Diese Deformation würde erst bei stärkerer Scherung des Sols beginnen und mit steigender Scherung zunehmen. In Wirklichkeit wird Eigendoppelbrechung gefunden. Als isodimensionale Teilchen kommen die Seifenkerne, die Sphärite der Abb. 2 vor, welche aber wieder aus langgestreckten Teilchen aufgebaut sind. Kugelförmige Teilchen müßten bei gealterten Seifensolen im Polarisationsmikroskop an einem Achsenkreuz zu erkennen sein, wie man es in Ölgelen findet[5]). Aber als Monone sind nur Fibrillen und Lamellen zu sehen.

Eine Änderung der Teilchengröße und Teilchengestalt ist nicht nur bei den Seifen als Klein- und Großmizellen[6]), sondern auch sonst zu beobachten, so beim Insulin, Hämocyanin und Tabakmosaikvirus.

Eine andere Möglichkeit der Deutung ist folgende: Die hydrophoben Teilchen sind Lamellen wie auf der Abb. 6 dargestellt. Bei zunehmender Dissoziation und damit zunehmender Hydrophilie werden die COOH-Gruppen abgestoßen, während der Zusammenhalt der Paraffinketten bestehen bleibt. Auf diese Weise könnte eine Trennung der Plättchen zu Fäden, Abb. 7 und 8, erfolgen, wobei die Oberfläche mehr mit den hydrophilen COOH-Gruppen bedeckt wäre.

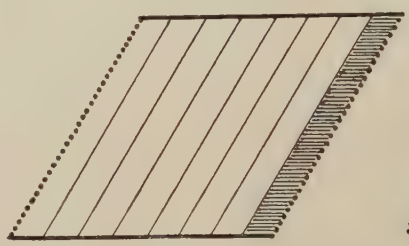


Abb. 6. Hydrophobe Seifenlamelle entstanden durch parallele Aneinanderlagerung von Fibrillen

Abb. 7. Hydrophile Seifenfibrille aus Doppelmolekülen der Fettsäure

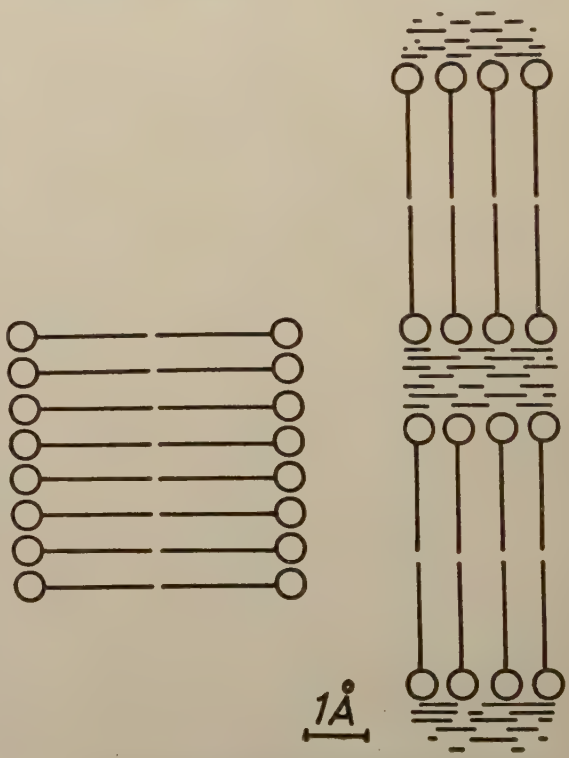


Abb. 8. Bau der hydrophilen Seifenfibrille mit außenliegenden OH-Gruppen

Schließlich könnten sich mehrere Teilchen zu einem Schichten- oder Stäbchenmischkörper aneinanderlagern. Damit ergäbe sich eine Umkehr der Doppelbrechung durch Formdoppelbrechung.

[4]) G. S. Hartley, Nature **163**, 767 (1949); Kolloid-Z. **88**, 22 (1939).
[5]) A. de Waele, Nature **163**, 774 (1949).
[6]) McBain, J. physic. Chem. **43**, 458 (1939). J. Stauff, Kolloid-Z. **89**, 224 (1939).

Aus dem Staatlichen Institut für Textilchemie in Badenweiler (Vorstand: Prof. Dr.-Ing. Egon Elöd)

Über die Erweichungstemperatur verschiedener Faserkeratine*)

Von Helmut Zahn (Heidelberg)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 25. 6. 1949)

1. Zusammenhänge zwischen der Erweichungstemperatur und Kontraktion bei Keratinfasern.

Unter den hochmolekularen Stoffen besitzen nur wenige, wie die Polyamide, einen scharfen Schmelzpunkt. Naturseide sowie Keratinfasern, wie Wolle, Menschen- oder Roßhaare, zersetzen sich beim trockenen Erhitzen und verkohlen. Wie bei den meisten Polymeren gehen die genannten Faserstoffe beim Erhitzen vom festen zunächst in den kautschukartigen Zustand über. Der zugehörige Temperaturbereich wird als Erweichungstemperatur bezeichnet. Der Phasenwechsel fest-kautschukelastisch ist bei Keratinfasern davon abhängig, auf welche Weise man die zwischenmolekularen Anziehungskräfte überwindet. Diese bestehen hauptsächlich in Wasserstoffbrücken und Salzbindungen. Es kommt darauf an, Methoden anzuwenden, welche die Polypeptidketten selbst nicht angreifen. Bereits durch Erwärmen trockener Fasern kann man Wasserstoffbrücken spalten, wobei sich jedoch ein chemischer Abbau nicht vermeiden läßt. Erhitzt man tierische Haare jedoch in Medien, welche zwischen die Mizellen und Peptidketten einzudringen vermögen und die Fasern quellen, so kann man den chemischen Abbau zu Gunsten der Wasserstoffbrückenspaltung herabsetzen. Wie Elöd und Zahn[1]) vor einigen Jahren in dieser Zeitschrift berichtet haben, ist Formamid vorzüglich geeignet, Keratinfasern zu erweichen. Auf der Suche nach anderen hydrotopen Stoffen erwies sich eine 50proz. wässrige Lösung von Phenol dem Formamid überlegen [Zahn[2])]. Wenn man Pferdeschweifhaare in diesem Reagenz erhitzt, erfolgt die Erweichung bereits bei 85° C. Zum Nachweis des kautschukelastischen Zustandes haben wir den thermischen linearen Ausdehnungskoeffizienten gemessen, der in Übereinstimmung mit der Theorie negativ gefunden wurde (vgl. Elöd und Zahn*). Von allen Veränderungen, welche die Keratinfasern beim Erhitzen in Phenolen und Übergang in den kautschukelastischen Zustand erfahren, ist die beträchtliche Längenschrumpfung am deutlichsten und am leichtesten zu messen. Diese Kontraktion ist auf die ursprüngliche Orientierung von Polypeptidketten bzw. deren Aggregaten in die Faserrichtung zurückzuführen, welche nach Lösen der zwischenmolekularen Bindungen desorientiert werden. Die Desorientierung der Ketten und Mizellen muß sich in einer Verkürzung der ganzen Faser äußern. Aus diesen Ergebnissen kann man einen engen Zusammenhang zwischen Erweichung und Kontraktion von tierischen Haaren entnehmen. Die Superkontraktion von Wolle usw. wurde besonders durch die Arbeiten von Speakman[3]) ausführlich in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Konstitution der einwirkenden Reagenzien, der Konzentrationen und der Versuchsdauer untersucht. Eigenartigerweise hat man der Temperatur lange Zeit keine systematischen Untersuchungen gewidmet, obwohl bei den Kollagenfasern die Temperatur, bei welcher das sogenannte Schnurren in Wasser einsetzt, als charakteristischer Zahlenwert allgemein eingeführt ist. Zu analogen Daten bei Keratinfasern gelangt man durch die Messung derjenigen Temperatur, bei welcher in 50proz. wässerigem Phenol eine konventionelle Kontraktion von 15% beobachtet wird. Diese Temperatur kann man als Erweichungstemperatur der Keratinfasern bezeichnen, ihre Bestimmung dient als Ersatz der Messung eines Schmelzpunktes. Wir hatten gefunden, daß die Erweichungstemperatur von der chemischen Konstitution der Faser abhängt[2]). Während unbehandelte Roßhaare in 40% Resorcinlösung bei 85° C erweichen, findet man bei partiell reduzierten Haaren (SH-Keratin) die viel tiefere Erweichungstemperatur von 45° C. Umgekehrt steigt die Erweichungstemperatur, wenn zwischen die Polypeptidketten zusätzliche stabile Brückenglieder, z. B. durch Einwirkung von Butandiolbichlormethyläther auf Wolle, eingebaut worden sind. Über diesen Gegenstand haben wir kürzlich a. a. O. ausführlich berichtet[4]).

*) 31. Mitteilung über Struktur und Reaktionsfähigkeit der Faserkeratine; 30. Mitt. E. Elöd und H. Zahn, Kolloid-Z. **113**, 10 (1949).

2. Die Erweichungstemperatur in Phenol zur Charakterisierung verschiedener Keratinfasern.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Möglichkeit, aus Kontraktionsmessungen in Phenol Zahlenangaben über die thermische Stabilität zu gewinnen, dazu verwendet, einige Arten von Keratinhaaren auf etwaige Unterschiede in der Erweichungstemperatur zu prüfen.

Untersucht wurden Menschenhaare, Wolle, Pferdeschweif- und Mähnenhaare, Hundehaare und Schweinsborsten (vgl. Tab. 1).

Die Haare wurden mit 0,5%iger Leonil-Lösung bei 50° zweimal eine halbe Stunde gewaschen, gut gespült und getrocknet und anschließend durch zweitägiges Einlegen in Tetrachlorkohlenstoff entfettet, getrocknet und mit destilliertem Wasser gespült.

Zur Messung der Erweichungstemperatur wurden jeweils 5 Einzelhaare an beiden Enden mit Knoten versehen, zwischen welchen die Länge gemessen wurde. Phenol wurde frisch destilliert und aus den ausgeschiedenen Kristallen eine 50 Gew.%ige Lösung mit Wasser hergestellt[7]). In Reagenzgläsern (3×20 cm) wurden jeweils 20 ccm der Phenolmischung im Wasserbad auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Die Haare wurden zugegeben und gut umgerührt. Nach 20 Minuten langer Erhitzung gießt man die Phenollösung aus und spült die Haare in ein Waschbad aus 1 Liter Wasser, welches nach zwei Stunden erneuert wird. Nach 24 Stunden werden die Haare ohne Spannung getrocknet und die Abstände zwischen den Knoten erneut gemessen. Der Quotient der Längenabnahme durch die ursprüngliche Länge, mit 100 vervielfacht, ergibt die Superkontraktion in %. Derartige Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen zwischen 75 und 99° durchgeführt.

Die Dicke der Haare wurde mikrometrisch ermittelt. Die Tabelle enthält jeweils das arithmetische Mittel dieser Messungen.

Bei Wolle, Menschen- und Pferdeschweifhaaren prüften wir den Cystingehalt in der folgenden Weise: 200 mg Haare wurden über Nacht bei 105° C getrocknet und mit je 4 ccm 30 Vol%iger Schwefelsäure (p. A.) im Heraeus Trockenschrank bei 120° C 8 Stunden lang hydrolysiert. Das Hydrolysat wurde auf 25 ccm mit Wasser verdünnt und filtriert. In Doppelansätzen wurden je 2 ccm Hydrolysat mit 2n-NaOH bis $p_H = 4$ neutralisiert und mit 6 ccm 2n-Azetatpuffer ($p_H = 5{,}2$) versetzt. 10 Minuten ließ man 1 ccm Natriumsulfitlösung bei 20° einwirken (20 g Na_2SO_3 siccum in 90 ccm H_2O gelöst). Danach wurden 2 ccm Phosphor-9-Wolframsäure-Reagenz (Folin) zugegeben und nach 30 Minuten die entstandene blaue Farbe im Leifo kolorimetriert. Der Cystingehalt ergibt sich aus Ansätzen ohne Natriumsulfit. Näheres über Cystinanalysen findet sich in Arbeiten von Schöberl[5]).

Zur Ermittlung der Erweichungstemperaturen der verschiedenen Keratinfasern haben wir die Schrumpfungswerte in Abhängigkeit von den zugehörigen Temperaturen graphisch aufgetragen (vgl. Abb. 1). Mit zunehmender

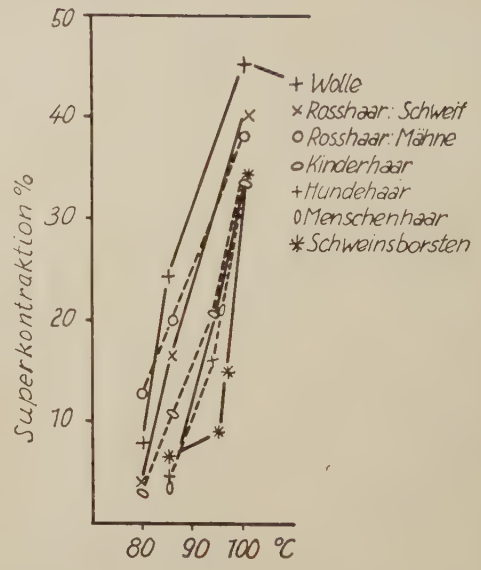


Abb. 1

Temperatur steigt die Kontraktion rasch an. Die einzelnen Haarsorten unterscheiden sich in der Temperatur, welche zur Erreichung bestimmter Schrumpfungen erforderlich ist. In der vorliegenden Versuchsreihe haben wir hierfür eine Kontraktion von 20%, bezogen auf die ursprüngliche Faserlänge, gewählt (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1

Die Erweichungstemperatur verschiedener Keratinhaare in 50 % Phenol

Faserkeratin	Dicke der Haare in μ	Cystingehalt in %	Erweichungstemperatur in °C (20% Kontraktion)
Schafwolle	28,5	12,2	84
Roßhaare			
Mähne	65		85
Schweif	171	13,5	87,5
Menschenhaare			
Knabe, 2 Jahre	44		93
Mann, 33 Jahre	65	19,0	95
Hundehaar			
Neufundländer	55		95
Schweinsborsten			
(China)	182		97,5

In Tab. 1 wurden die verschiedenen Haarsorten in der Reihenfolge ihrer Erweichungstemperaturen in Phenol geordnet. Schafwolle erweicht bei 84°, Chinesische Schweinsborsten erst bei 97,5°.

Worauf beruhen diese deutlichen Unterschiede? Offensichtlich besteht kein direkter Zusammenhang mit der Dicke der einzelnen Haare. Dagegen fällt auf, daß die Menschenhaare gleichzeitig einen hohen Cystingehalt und eine hohe Erweichungstemperatur besitzen. Man kann die Unterschiede in der Erweichungstemperatur auf Unterschiede in

der Verhornung ferner auf eine unterschiedliche Zusammensetzung der Keratinhaare zurückführen[8]). Mit steigender Verhornung nimmt die gegenseitige Vernetzung der Peptidketten und ihrer Aggregate zu, wodurch die Superkontraktion entsprechend erschwert wird. Im Falle der Menschenhaare hat man ferner zu berücksichtigen, daß die chemisch besonders resistente Deckschicht relativ stärker ausgeprägt ist als bei Schafwolle. Die Menschenhaare sind bekanntlich chemisch widerstandsfähiger als Wolle. Durch die in Tab. 1 gezeigte deutliche Erhöhung der Erweichungstemperatur gegenüber Wolle kann man diese Eigenschaft zahlenmäßig belegen. Zu den Faktoren, welche einen Einfluß auf die thermische Stabilität von Keratinhaaren ausüben, gehören auch die Pigmente. Wir hatten vor einigen Jahren gefunden, daß schwarze Pferdeschweifhaare, in 15proz. Phenol im siedenden Wasserbad 20 Minuten lang erhitzt, sich nur um 14,6% verkürzen, gegenüber einer Superkontraktion von 26,5% bei weißen Roßhaaren[6]). Zur Messung feinerer Unterschiede zwischen den Keratinhaaren reicht die Genauigkeit unserer Methode nicht aus. Hierzu ist ein Registriergerät erforderlich, wie es z. B. bei der Messung der Muskelkontraktion üblich ist.

3. Zusammenfassung

Die Verkürzung verschiedener Keratinfasern in 50proz. Phenol wurde in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht.

Die zur Erzielung einer mittleren Schrumpfung der Haare erforderliche Temperatur (Erweichungstemperatur) hängt von der Herkunft der Haare ab. Schafwolle erweicht bei 84°, Menschenhaar bei 95° C. Zusammenhänge zwischen der Erweichungstemperatur, dem Verhornungsgrad, Cystingehalt und dem histologischen Aufbau der Fasern werden besprochen.

Herrn Professor Dr.-Ing. E. Elöd danke ich für das fördernde Interesse, Frl. M. Schneider für die Durchführung der Messungen.

Schrifttum

[1]) E. Elöd und H. Zahn, Kolloid-Z. **108**, 94 (1944).
[2]) H. Zahn, Z. Naturf. **2B**, 286 (1947).
[3]) J. B. Speakman, Textil-Rundschau (St. Gallen) **(1947)** Nr. 7/8.
[4]) E. Elöd und H. Zahn, Melliands Textilber. **30**, 17 (1949).
[5]) A. Schöberl und P. Rambacher, Klepzigs Textilz. **(1939)** 412.
[6]) H. Zahn, 1945, unveröffentlicht.
[7]) Wir betonen ausdrücklich, daß die im Handel befindlichen Phenolpräparate im allgemeinen nicht ohne weiteres für die Demonstration der Superkontraktion geeignet sind. Man hat die Neutralöle und höhere Phenole sowie vor allem Verbindungen, welche eine gerbende Wirkung besitzen, abzutrennen.
[8]) vgl. hierzu die Kontraktion verschiedener Haarsorten in m-Cresol, J. L. Stoves, J. Soc. Dy. Col. **63**, 65 (1947).

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Zug-Dehnungsdiagramme mit eingeschobener Entlastung an verschiedenen organischen Fasern und bei verschiedenen Dehnungsgeschwindigkeiten*)

Von F. H. Müller

Mit 14 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Juli 1949)

Im folgenden werden Dehnungs-Spannungsdiagramme von Einzelfasern behandelt, bei denen in einem gewissen Rhythmus jeweils eine Entlastung eingeschaltet wurde[1]). Derartige Diagramme gestatten in einem ziemlich weitgehenden Maße eine Abschätzung, inwieweit sich die Objekte elastisch, bzw. plastisch verformen. Da gleichzeitig diese Diagramme mit einer stark verschiedenen Vorschubgeschwindigkeit[2]) aufgenommen wurden, wenigstens in den meisten Fällen, ergaben sich weitere Einblicke in den Relaxationsmechanismus der Verformung.

Die Messungen wurden wiederum mit der in der ersten Arbeit dieser Serie[3]) beschriebenen Apparatur durchgeführt. Das unter-

*) Messungen an Einzelfasern V.

[1]) Ein Beispiel hierfür schon bei Steinberger, Physics **5**, 53 (1934).

[2]) Variation im Verhältnis 1:4 bis 1:10. Die Vorschubgeschwindigkeit ist außerdem stets um etwa zwei Zehnerpotenzen niedriger als die der Prüfnorm entsprechende.

[3]) F. H. Müller, Kolloid-Z. **112**, 84 (1949).

2. Die Erweichungstemperatur in Phenol zur Charakterisierung verschiedener Keratinfasern.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Möglichkeit, aus Kontraktionsmessungen in Phenol Zahlenangaben über die thermische Stabilität zu gewinnen, dazu verwendet, einige Arten von Keratinhaaren auf etwaige Unterschiede in der Erweichungstemperatur zu prüfen.

Untersucht wurden Menschenhaare, Wolle, Pferdeschweif- und Mähnenhaare, Hundehaare und Schweinsborsten (vgl. Tab. 1).

Die Haare wurden mit 0,5%iger Leonil-Lösung bei 50° zweimal eine halbe Stunde gewaschen, gut gespült und getrocknet und anschließend durch zweitägiges Einlegen in Tetrachlorkohlenstoff entfettet, getrocknet und mit destilliertem Wasser gespült.

Zur Messung der Erweichungstemperatur wurden jeweils 5 Einzelhaare an beiden Enden mit Knoten versehen, zwischen welchen die Länge gemessen wurde. Phenol wurde frisch destilliert und aus den ausgeschiedenen Kristallen eine 50 Gew.%ige Lösung mit Wasser hergestellt[7]). In Reagenzgläsern (3×20 cm) wurden jeweils 20 ccm der Phenolmischung im Wasserbad auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Die Haare wurden zugegeben und gut umgerührt. Nach 20 Minuten langer Erhitzung gießt man die Phenollösung aus und spült die Haare in ein Waschbad aus 1 Liter Wasser, welches nach zwei Stunden erneuert wird. Nach 24 Stunden werden die Haare ohne Spannung getrocknet und die Abstände zwischen den Knoten erneut gemessen. Der Quotient der Längenabnahme durch die ursprüngliche Länge, mit 100 vervielfacht, ergibt die Superkontraktion in %. Derartige Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen zwischen 75 und 99° durchgeführt.

Die Dicke der Haare wurde mikrometrisch ermittelt. Die Tabelle enthält jeweils das arithmetische Mittel dieser Messungen.

Bei Wolle, Menschen- und Pferdeschweifhaaren prüften wir den Cystingehalt in der folgenden Weise: 200 mg Haare wurden über Nacht bei 105° C getrocknet und mit je 4 ccm 30 Vol%iger Schwefelsäure (p. A.) im Heraeus Trockenschrank bei 120° C 8 Stunden lang hydrolysiert. Das Hydrolysat wurde auf 25 ccm mit Wasser verdünnt und filtriert. In Doppelansätzen wurden je 2 ccm Hydrolysat mit 2n-NaOH bis $p_H = 4$ neutralisiert und mit 6 ccm 2n-Azetatpuffer ($p_H = 5{,}2$) versetzt. 10 Minuten ließ man 1 ccm Natriumsulfitlösung bei 20° einwirken (20 g Na_2SO_3 siccum in 90 ccm H_2O gelöst). Danach wurden 2 ccm Phosphor-9-Wolframsäure-Reagenz (Folin) zugegeben und nach 30 Minuten die entstandene blaue Farbe im Leifo kolorimetriert. Der Cystingehalt ergibt sich aus Ansätzen ohne Natriumsulfit. Näheres über Cystinanalysen findet sich in Arbeiten von Schöberl[5]).

Zur Ermittlung der Erweichungstemperaturen der verschiedenen Keratinfasern haben wir die Schrumpfungswerte in Abhängigkeit von den zugehörigen Temperaturen graphisch aufgetragen (vgl. Abb. 1). Mit zunehmender

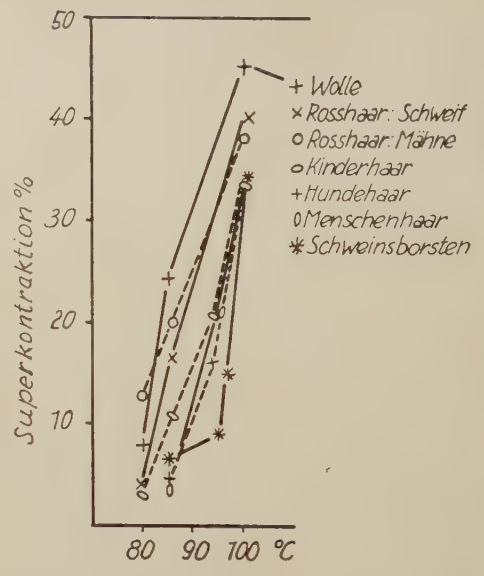


Abb. 1

Temperatur steigt die Kontraktion rasch an. Die einzelnen Haarsorten unterscheiden sich in der Temperatur, welche zur Erreichung bestimmter Schrumpfungen erforderlich ist. In der vorliegenden Versuchsreihe haben wir hierfür eine Kontraktion von 20%, bezogen auf die ursprüngliche Faserlänge, gewählt (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1

Die Erweichungstemperatur verschiedener Keratinhaare in 50 % Phenol

Faserkeratin	Dicke der Haare in μ	Cystingehalt in %	Erweichungstemperatur in °C (20% Kontraktion)
Schafwolle	28,5	12,2	84
Roßhaare			
Mähne	65		85
Schweif	171	13,5	87,5
Menschenhaare			
Knabe, 2 Jahre	44		93
Mann, 33 Jahre	65	19,0	95
Hundehaar			
Neufundländer	55		95
Schweinsborsten			
(China)	182		97,5

In Tab. 1 wurden die verschiedenen Haarsorten in der Reihenfolge ihrer Erweichungstemperaturen in Phenol geordnet. Schafwolle erweicht bei 84°, Chinesische Schweinsborsten erst bei 97,5°.

Worauf beruhen diese deutlichen Unterschiede? Offensichtlich besteht kein direkter Zusammenhang mit der Dicke der einzelnen Haare. Dagegen fällt auf, daß die Menschenhaare gleichzeitig einen hohen Cystingehalt und eine hohe Erweichungstemperatur besitzen. Man kann die Unterschiede in der Erweichungstemperatur auf Unterschiede in

der Verhornung ferner auf eine unterschiedliche Zusammensetzung der Keratinhaare zurückführen[8]). Mit steigender Verhornung nimmt die gegenseitige Vernetzung der Peptidketten und ihrer Aggregate zu, wodurch die Superkontraktion entsprechend erschwert wird. Im Falle der Menschenhaare hat man ferner zu berücksichtigen, daß die chemisch besonders resistente Deckschicht relativ stärker ausgeprägt ist als bei Schafwolle. Die Menschenhaare sind bekanntlich chemisch widerstandsfähiger als Wolle. Durch die in Tab. 1 gezeigte deutliche Erhöhung der Erweichungstemperatur gegenüber Wolle kann man diese Eigenschaft zahlenmäßig belegen. Zu den Faktoren, welche einen Einfluß auf die thermische Stabilität von Keratinhaaren ausüben, gehören auch die Pigmente. Wir hatten vor einigen Jahren gefunden, daß schwarze Pferdeschweifhaare, in 15proz. Phenol im siedenden Wasserbad 20 Minuten lang erhitzt, sich nur um 14,6% verkürzen, gegenüber einer Superkontraktion von 26,5% bei weißen Roßhaaren[6]). Zur Messung feinerer Unterschiede zwischen den Keratinhaaren reicht die Genauigkeit unserer Methode nicht aus. Hierzu ist ein Registriergerät erforderlich, wie es z. B. bei der Messung der Muskelkontraktion üblich ist.

3. Zusammenfassung

Die Verkürzung verschiedener Keratinfasern in 50proz. Phenol wurde in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht.

Die zur Erzielung einer mittleren Schrumpfung der Haare erforderliche Temperatur (Erweichungstemperatur) hängt von der Herkunft der Haare ab. Schafwolle erweicht bei 84°, Menschenhaar bei 95° C. Zusammenhänge zwischen der Erweichungstemperatur, dem Verhornungsgrad, Cystingehalt und dem histologischen Aufbau der Fasern werden besprochen.

Herrn Professor Dr.-Ing. E. Elöd danke ich für das fördernde Interesse, Frl. M. Schneider für die Durchführung der Messungen.

Schrifttum

[1]) E. Elöd und H. Zahn, Kolloid-Z. **108**, 94 (1944).
[2]) H. Zahn, Z. Naturf. **2B**, 286 (1947).
[3]) J. B. Speakman, Textil-Rundschau (St. Gallen) **(1947)** Nr. 7/8.
[4]) E. Elöd und H. Zahn, Melliands Textilber. **30**, 17 (1949).
[5]) A. Schöberl und P. Rambacher, Klepzigs Textilz. **(1939)** 412.
[6]) H. Zahn, 1945, unveröffentlicht.
[7]) Wir betonen ausdrücklich, daß die im Handel befindlichen Phenolpräparate im allgemeinen nicht ohne weiteres für die Demonstration der Superkontraktion geeignet sind. Man hat die Neutralöle und höhere Phenole sowie vor allem Verbindungen, welche eine gerbende Wirkung besitzen, abzutrennen.
[8]) vgl. hierzu die Kontraktion verschiedener Haarsorten in m-Cresol, J. L. Stoves, J. Soc. Dy. Col. **63**, 65 (1947).

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Zug-Dehnungsdiagramme mit eingeschobener Entlastung an verschiedenen organischen Fasern und bei verschiedenen Dehnungsgeschwindigkeiten*)

Von F. H. Müller

Mit 14 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Juli 1949)

Im folgenden werden Dehnungs-Spannungsdiagramme von Einzelfasern behandelt, bei denen in einem gewissen Rhythmus jeweils eine Entlastung eingeschaltet wurde[1]). Derartige Diagramme gestatten in einem ziemlich weitgehenden Maße eine Abschätzung, inwieweit sich die Objekte elastisch, bzw. plastisch verformen. Da gleichzeitig diese Diagramme mit einer stark verschiedenen Vorschubgeschwindigkeit[2]) aufgenommen wurden, wenigstens in den meisten Fällen, ergaben sich weitere Einblicke in den Relaxationsmechanismus der Verformung.

Die Messungen wurden wiederum mit der in der ersten Arbeit dieser Serie[3]) beschriebenen Apparatur durchgeführt. Das unter-

*) Messungen an Einzelfasern V.
[1]) Ein Beispiel hierfür schon bei Steinberger, Physics **5**, 53 (1934).
[2]) Variation im Verhältnis 1:4 bis 1:10. Die Vorschubgeschwindigkeit ist außerdem stets um etwa zwei Zehnerpotenzen niedriger als die der Prüfnorm entsprechende.
[3]) F. H. Müller, Kolloid-Z. **112**, 84 (1949).

suchte Material umfaßt die in den bisherigen Messungen verwendeten Fasertypen: Wolle, als natürliche Eiweißfaser, Tiolan als künstliche Eiweißfaser, die beiden verschiedenen Zellulosefasertypen Zehlendorf F und Schwarza-W 1, PC und Perlon, letztere unverstreckt und verstreckt. Die Experimente erforderten sehr viel Zeit, so daß es weder möglich war, bei den einzelnen Fasern eine Mittelung über jeweils mehrere Diagramme vorzunehmen, noch die anderen, in den übrigen Arbeiten berücksichtigten Fasertypen mit zu erfassen. In den Abb. 1—8 sind die Ergebnisse dargestellt. Wie bei den bisherigen Figuren gibt die Ordinate die prozentuale Dehnung, die Abszisse die wirkende Spannung in g/cm² an, jedoch zunächst bezogen auf den Anfangsquerschnitt.

Da während des Dehnungsprozesses der Querschnitt des Materials abnehmen muß,

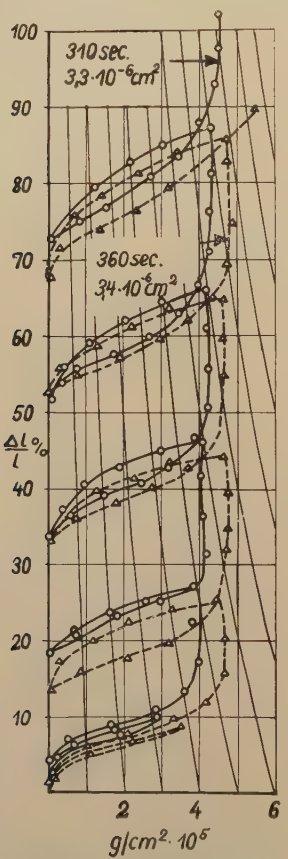


Abb. 1 Dehnungs-Spannungs-Diagramme mit periodischer Entlastung an Tiolan-Faser, Einspannlänge 20 mm[1])

[1]) Bei allen Kurven: Vorspanngewicht 50 mg, Temperatur 22 – 25°C, normale Zimmerfeuchtigkeit (50 – 60%). Die in sec. angegebenen Zahlen sind die Zeiten für 1 mm Vorschub des Schlittens. Hohe Werte entsprechen also langsamer, niedrige schneller Anstiegsgeschwindigkeit der Zugspannung. Auf jeden Fall aber bleiben die hier verwendeten Anstiegsgeschwindigkeiten weit unter denen bei der Prüfnorm üblichen. Die zweiten an den Kurven angeschriebenen Zahlen bedeuten jeweils den Anfangsquerschnitt der Faser.

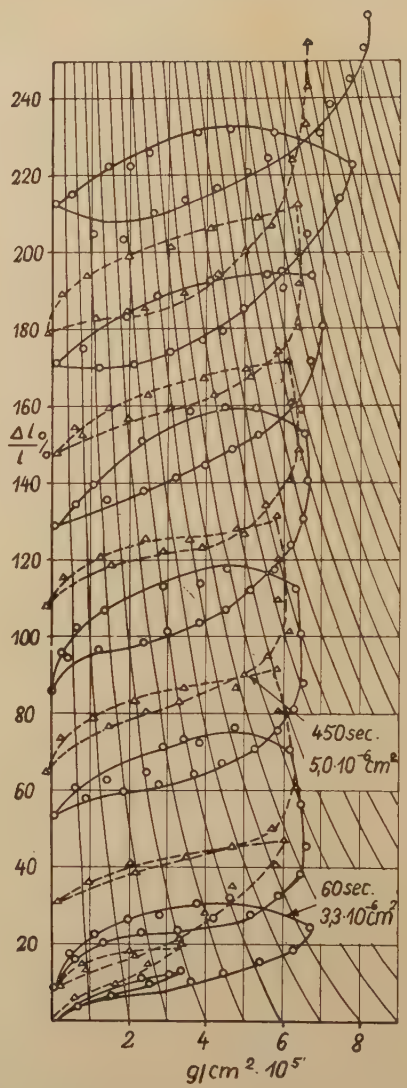


Abb. 2 Dasselbe an Tiolan-Faser, Einspannlänge 10 mm

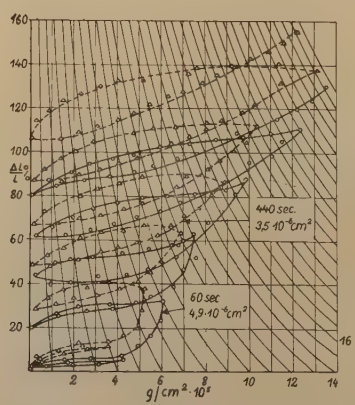


Abb. 3 Dasselbe an Pe-Ce-Faser, Einspannlänge 10 mm

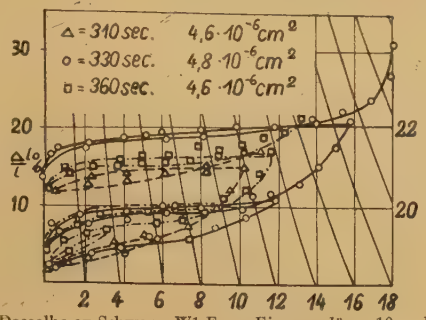


Abb. 4 Dasselbe an Schwarza W1-Faser, Einspannlänge 10 und 20 mm

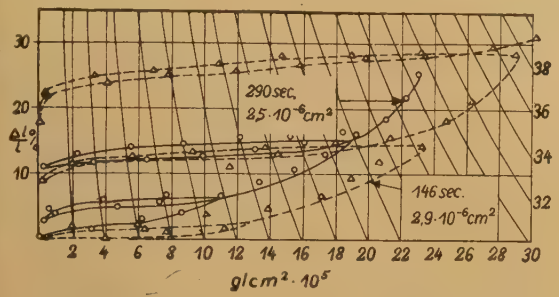


Abb. 5 Dasselbe an Zehlendorf F-Faser, Einspannlänge 20 mm

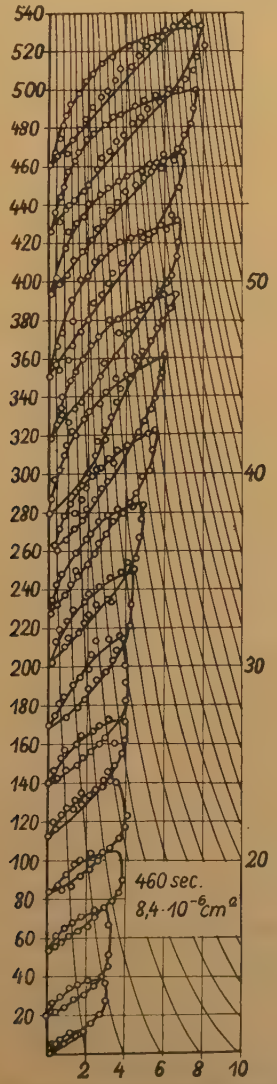


Abb. 6 Dasselbe an Perlon, unverstreckt, Einspannlänge 10 mm

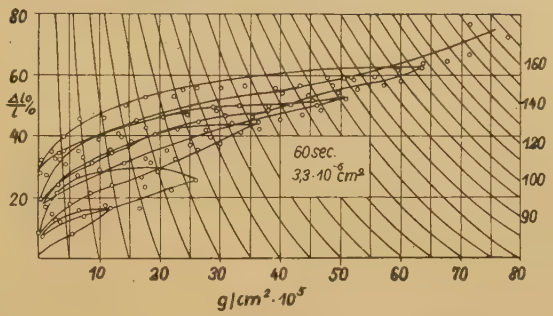


Abb. 7 Dasselbe an Perlon, verstreckt, Einspannlänge 10 mm (nicht mit Heißdampf behandelt)

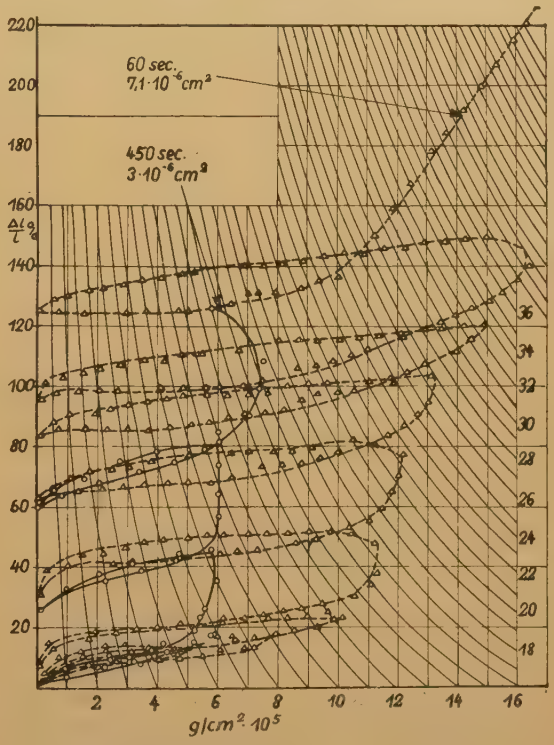


Abb. 8 Dasselbe an Wolle (Schafwolle AA), Einspannlänge 10 mm

ist zur Erfassung der tatsächlichen Verhältnisse eine Umrechnung der Kurven auf den wahren Querschnitt notwendig. Dies wird unmittelbar bei Betrachtung der Abb. 2 evident: Der Kurvenverlauf in den Stücken parallel zur Ordinate oder gar zur Ordinate mit wachsender Deformation hingeneigt, würde sonst bedeuten, daß die Verlängerung trotz abnehmender Spannung weitergeht. Dies würde keinem Gleichgewichtszustand entsprechen. Derartige Widersprüche beheben sich sofort, wenn man die Änderungen des Querschnitts mit der Deformation berücksichtigt.

Die Berücksichtigung der Querschnittsverminderung mit der Dehnung ist bei Inkaufnahme einer gewissen Vernachlässigung mit Hilfe der in der ersten Arbeit (l. c.) ange-

deuteten Koordinatentransformation möglich. Eigentlich wird hierzu die Kenntnis der Poissonschen Konstante μ notwendig, da die Transformation für verschiedene Werte von μ verschieden ausfällt. Dem Idealwert $\mu = 0{,}5$ entspricht hierbei die Aussage, daß das Volumen konstant bleibt, kleinere Werte (sie gehen in praktischen Fällen bis 0,2 herab) bedeuten, daß das Volumen sich vergrößert. Bei sehr hohen Dehnungen ist es nicht mehr angebracht, die Überlegungen mit Hilfe der Größe μ durchzuführen. Man geht besser unmittelbar von der Konstanz oder Nichtkonstanz des Volumens bei der Dehnung aus. Es ist wohl vernünftig, anzunehmen, daß sich im Anfang eines Dehnungsprozesses das Volumen etwas auflockert, daß jedoch bei fortdauernder Dehnung die Dichte des Materials schließlich konstant bleibt oder eher größer wird. Arbeitet man in erster Näherung mit der vereinfachenden Annahme einer insgesamt konstantbleibenden Dichte, dann werden die Koordinatenlinien je nach der Methode hyperbelförmige Kurven oder strahlenförmig auseinandergehende Geraden[4]). Beim Eintragen der Meßpunkte in das strahlenförmige Koordinatensystem ergäbe die Tangentenneigung direkt den E-Modul.

Aus raumtechnischen Gründen haben wir in den wiedergegebenen Abbildungen das krummlinige System verwendet. Die wahre Spannung muß also an den krummlinigen Koordinaten abgelesen werden, während die Versuchsergebnisse unmittelbar in rechteckigen Koordinaten eingetragen worden sind. Man sieht, daß unter diesen Umständen tatsächlich mit weiterer Verformung stets ein monotones Ansteigen der Spannung verbunden ist, wie man es physikalisch erwartet.

Es bleibt jedoch eine zweite Anomalie bestehen, nämlich die, daß nicht immer mit beginnender Entlastung sofort die Verkürzung der Faser erfolgt, daß im Gegenteil trotz sinkender Spannung diese sich noch weiter dehnt. Die Versuche wurden nämlich so durchgeführt, daß die Entlastung ebenfalls nicht plötzlich, sondern mit der gleichen langsamen Vorschubgeschwindigkeit vorgenommen wurde wie die Belastung. Dies oben erwähnte Paradoxon beruht also auf Nachwirkungserscheinungen. Daher tritt es bei besonders langsamem Führen des Verformungsprozesses auch weniger in Erscheinung. Außerdem ist typisch, daß es die Eiweißfasern und die PC-Fasern deutlicher zeigen als die Zellulosefasern. Würde man den Vorschub plötzlich unterbrechen, ohne zu entlasten, so träte ja auch, abklingend nach einer Potenz-Funktion, eine weitere Dehnung ein[5]).

Das auffälligste Merkmal der erhaltenen Kurven ist, daß die „Enveloppe" genau denselben Charakter besitzt, wie er von den einzelnen Fasertypen bei kontinuierlich aufgenommener Spannungs-Dehnungskurve bis zum Bruch bekannt ist[6]). Dies ist, wie man beim Vergleich mit den Kurven aus den früheren Arbeiten III und IV sieht sogar in allen Einzelheiten, mit allen Knickstellen etc. erfüllt[6a]). Das zweite, was bei diesen Fasern auffällt ist, daß zwischen Entlastung und neuerlicher Belastung gewisse Schleifen entstehen, die bei den langsamer aufgenommenen Kurven schmaler ausfallen als bei den schnell aufgenommenen. In dem ersteren Falle hinkt die Einstellung der Gleichgewichtszustände weniger nach als im zweiten, so daß der Grund, nämlich die Wirksamkeit von Relaxationserscheinungen, derselbe ist wie oben bei der Diskussion der weiteren Verlängerung trotz beginnender Entlastung. Gleichzeitig muß man feststellen, daß die Größe der Schleifen umso ausgeprägter wird, je stärker die Faser insgesamt gedehnt worden ist (dies besonders bei Abb. 2).

Man kann aus diesem ganzen Verhalten darauf schließen, daß das Fasermaterial eine Reihe verschiedener Zusammenhaltsmechanismen mit unterschiedlichen Relaxationszeiten, genauer ein kontinuierliches Relaxationsspektrum besitzt. Trotzdem die Art der Verformung insofern besonders einfach gewählt wurde, als die Laufgeschwindigkeit der Apparatur konstant blieb und von Punkt zu Punkt dieselbe Zeitspanne liegt, ist der Schluß auf dieses Relaxationsspektrum in

[4]) Siehe hierzu Schluß von Arbeit I. l.c. [3]).

[5]) Abklingung nach einer e-Funktion statt der allg. Potenz nur bei einheitlicher Relaxationszeit.

[6]) F. H. Müller, Kolloid-Z. **113**, 82 (1949), Arbeit III dieser Serie); Kolloid-Z. **113**, 91 (1949), (Arbeit IV) „Enveloppe" ist nicht in der streng mathematischen Bedeutung zu verstehen, wie auch die Schreibweise in Anführungszeichen andeuten soll.

[6a]) Die Wolle zeigt auffallenderweise eine sehr viel höhere Dehnung und eine ungewöhnlich hohe Reißfestigkeit bei dieser Behandlung mit eingeschalteten Entlastungen. Das müßte noch im einzelnen durch Wiederholung der Versuche nachgeprüft werden, zumal hier bekanntlich die Unsicherheiten bei schwankender Feuchtigkeit besonders groß sind. Perlon (verstreckt) zeigt den gleichen Effekt, allerdings weniger ausgeprägt.

quantitativer Art kaum möglich[7]). Selbst wenn die Streuungen bei Einzelfasern nicht vorhanden wären oder durch ausreichende Mittelung über eine große Zahl von Kurven eliminiert werden würden, bereitet die mathematische Analyse Schwierigkeiten. Qualitativ jedoch kann man feststellen, daß maßgebend wirksame Zusammenhaltsmechanismen von solchen Relaxationszeiten vorliegen, die in die Größenordnung von Minuten fallen. Außerdem muß man schließen, daß sich mit weitergehender Verformung diese Relaxationszeiten zumindestens für die hier maßgebenden Mechanismen nach längeren Zeiten zu verlagern. (Größere Schleifen!).

Für die quantitative Bestimmung des Relaxationsspektrums wird man besser ein Verfahren der periodischen Ent- und Belastung wählen, bei dem die Abhängigkeit von der Frequenz erfaßt wird und das eine geeignete Modifikation der bei der Untersuchung der elastischen Dispersion mitgeteilten Methode ist[8]). Die eine Schwierigkeit ist allerdings die, daß bei stark anisotropen Objekten, wie es die Fasern darstellen, die Beanspruchungen quer und längs ebenfalls schon unterschiedliche Spektren liefern können, die andere die, daß die Untersuchung mit verschiedenen Amplituden, und zwar bis zu sehr großen — experimentell nicht möglichen — Amplituden, durchgeführt werden müßte.

Die schneller durchfahrene Kurve führt für gleiche Dehnung stets zu höheren Spannungen als die langsamer durchfahrene. Auch dies deutet auf die Existenz von Relaxation hin. Je langsamer eine Faser gedehnt wird, umso eher kann sie durch Relaxation den sich laufend erhöhenden mechanischen Spannungswert abbauen. Der unmittelbare Zusammenhang mit der Schleifenbreite und der Weiterverformung bei Entlastung ist verständlich. Die Streuung der „Envelloppe" zu größer oder kleiner werdender Spannung bei gleicher Dehnung scheint lediglich mit dem absoluten Wert des Querschnittes verkoppelt zu sein[9]).

Aus den Abb. 1—8 wurden weitere Abb. 9—14 abgeleitet, bei denen eine Auftrennung der Gesamtverformung in einen plastischen und einen elastischen Anteil versucht wurde. Die ausgezogenen Kurven stellen jeweils die gesamte prozentuale Dehnung als Funktion der wahren Belastung[9a]) dar, die gestrichelten Kurven den plastischen Anteil, die strichpunktierten den elastischen. Diese letzteren beiden Kurven wurden aus den

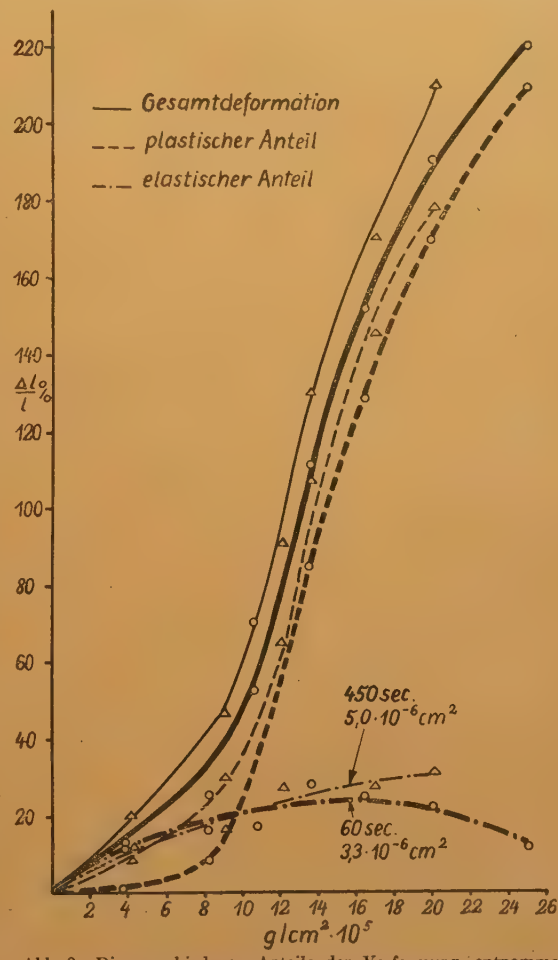


Abb. 9 Die verschiedenen Anteile der Verformung, entnommen aus Abb. 2, gegen die wahre Zugspannung für Tiolan

[7]) Exakt konstant gehalten wurde die Vorschubgeschwindigkeit des Schlittens. Die Deformationsgeschwindigkeit ist dann eine Funktion des Dehnungsverlaufes. Für die Analyse wäre es richtig, den Anstieg der Belastung (Spannungszuwachs / Zeit, bezogen auf den wahren Querschnitt) konstant zu halten, eine kaum erfüllbare Bedingung, weil hierbei selbst bei feststehender oberer Einklemmung der Faser das Dehnungs-Spannungsdiagramm schon bekannt sein müßte.

[8]) F. H. Müller, Z. Elektrochem. erscheint demnächst, Kunststoffe im Druck. Die ausführliche Mitteilung in der Kolloid-Z. 114, 1 (1949).

[9]) Die Abszissen geben Spannung (= Kraft/cm²). Damit sollte der Querschnitt schon berücksichtigt sein. Wenn noch ein merklicher Effekt übrig bleibt, so kann dieser nur darauf beruhen, daß die diversen Fasern eine verschiedene Ausgangsorientierung besitzen. Das müßte auch im Fall der Wolle gelten. Vergl. hierzu Arbeit III dieser Serie: Titerabhängigkeit der Diagramme (l. c.).

[9a]) Abb. 9—14 sind also zugleich entzerrte, d. h. auf den wahren Querschnitt umgewertete Dehnungs-Spannungs-Diagramme.

Diagrammen 1—8 dadurch entnommen, daß die an den Umkehrpunkten des Vorschubs erreichten Dehnungen als Gesamtverformung, die jeweils nachfolgende, auf der Ordinatenachse liegende, bei maximaler Entspannung noch verbliebene Verformung als plastische Verformung eingesetzt wurde. Dies Verfahren ist insofern nicht einwandfrei, als der zugehörige plastische Punkt nur aus einer vollständigen Gesamtentlastung für lange Zeit abgelesen werden könnte. Der elastische Anteil fällt also zu klein aus, sofern man in ihm alles zusammenfassen will, was sich nach beliebig langer Zeit von selbst wieder zurückgibt. Hätte man eine Versuchsserie vorliegen, bei der die Verformungsgeschwindigkeit nicht im Verhältnis 1:10, sondern noch zu wesentlich langsameren Verformungen hin variiert worden wäre, so ließe sich schließlich der elastische Anteil für sämtliche relaxierenden Mechanismen überhaupt ergeben. Man muß sich überlegen, inwieweit wegen des langsamen Zurückgehens der Spannung bei Entlastung die Verformung über den Zeitpunkt der Umkehr weiter geht und sich in Richtung einer weiteren Verlängerung über den Umkehrpunkt hinaus auswirkt, und inwieweit vielleicht deshalb eine momentane Entlastung mit anschließendem langem Warten eine bessere Analyse ergibt.

Tatsächlich liegt der elastische Anteil bei der schnellen Verformung z. B. des Tiolans wesentlich unter dem der langsamen Verfor-

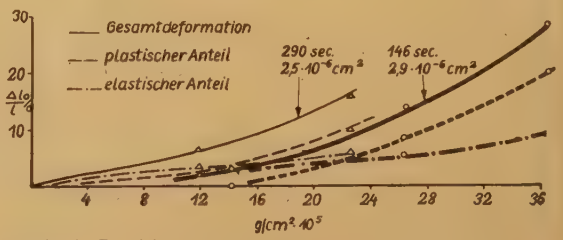


Abb. 12 Desgleichen, entnommen aus Abb. 5 für Zehlendorf F.

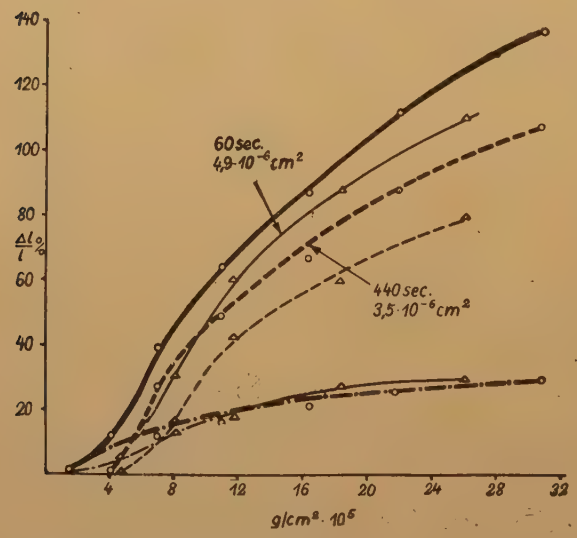


Abb. 10 Desgleichen, entnommen aus Abb. 3 für Pe-Ce

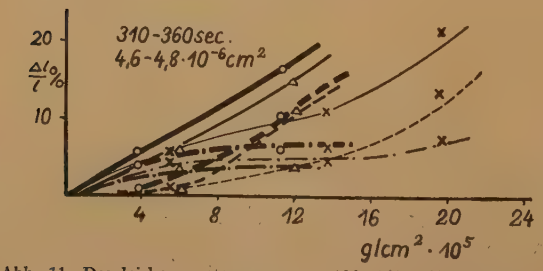


Abb. 11 Desgleichen, entnommen aus Abb. 4 für Schwarza W1

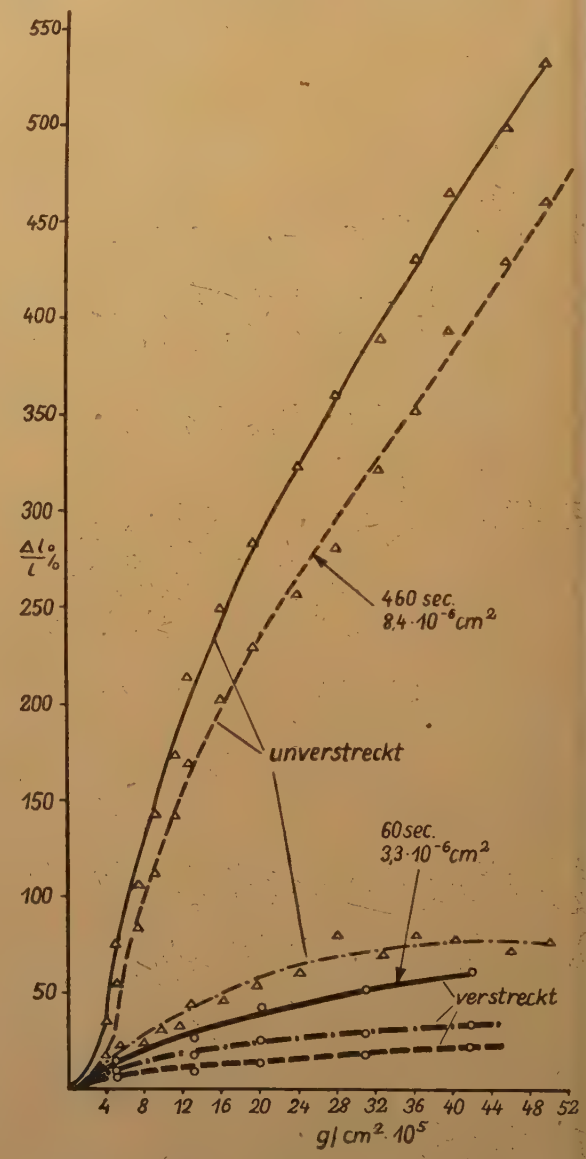


Abb. 13 Desgleichen, entnommen aus Abb. 6 und 7 für Perlon

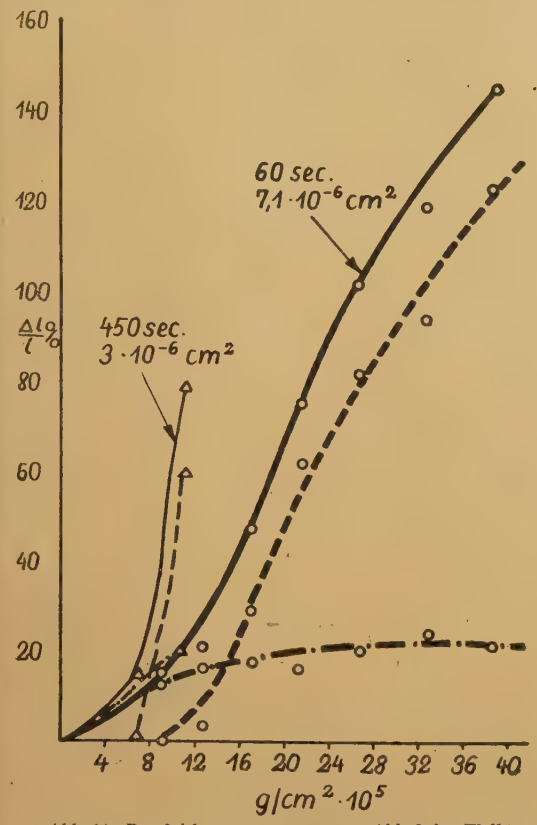


Abb. 14 Desgleichen, entnommen aus Abb. 8 für Wolle

mung, sofern die Faser einen genügenden Dehnungsgrad erreicht hat. Bei der Wolle ist dies auch zu vermuten, nur ist die langsam gedehnte Faser zu zeitig gerissen.

Bei den Zellulosefasern wurde der Geschwindigkeitsbereich nicht weit genug variiert und bei der PC-Faser scheinen elastische Rückstellmechanismen besonders langsamer Art nicht vorzuliegen. Im übrigen ist anfänglich, d. h. für geringe Dehnung, die Verformung noch größtenteils rein elastisch, im späteren Verlauf größtenteils plastisch. In den ursprünglichen Abbildungen zeigt sich dies darin, daß bei ausreichend kleinen Dehnungen die Gesamtverformung bei Entspannung noch auf Null zurückgeht (unterste Schleife, Ausnahme Perlon-Faser verstreckt). Absolut genommen bleiben die elastischen Dehnungsbeträge mit Ausnahme von Perlon stets unter 30%.

Aus diesen Messungen Zusammenhänge mit dem verschiedenen molekularen Aufbau zu erschließen, erscheint noch verfrüht[10]).

[10]) L. Hermanne, Text. Res. J. 19, 62 (1949) hat kürzlich sehr interessante Überlegungen veröffentlicht, in denen er den elastischen Anteil der Valenzwinkel-Deformation zuschreibt (ausgeführt am Beispiel der Zellulose), den plastischen Anteil dagegen einer Deformation der Kettengestalt in den amorphen Bereichen (und einer eventuellen Orientierung der Kristallite).

Die erreichten Beträge des elastischen Anteils gestatten nur mit Sicherheit den Schluß, daß es sich, zumindestens nicht beim Perlon, um bloße Verzerrungen von Valenzwinkeln handeln kann, sondern um immer noch mitwirkende Entropierückstellmechanismen. Anderenfalls müßten in den Paraffinketten der Polyamidmoleküle Dehnungen von mehr als 70% allein durch Valenzwinkelverzerrung erreichbar sein[11]).

Auch diese Versuche wurden schon in den Jahren 1943—44 durchgeführt. Ein erheblicher Teil des insgesamt vorhandenen Meßmaterials wurde nicht in diesen Bericht aufgenommen, da durch die häufigen Unterbrechungen, infolge der Zeitverhältnisse, die Versuche uns nicht für alle Kurven von gleicher Sicherheit und Klarheit wie die hier wiedergegebenen schienen, obwohl sie sämtlich in ihren Folgerungen zu den hier beschriebenen Tatsachen passen. Gebracht wurde ferner von den an unverstreckten Perlonfasern gewonnenen Ergebnissen nur der Anfang der Kurven, da sie Kurven mit 50 bis 100 Zyklen ergeben.

Zusammenfassung

Die Aufnahme von Spannungs-Dehnungsdiagrammen an Einzelfasern mit eingeschobenen Entlastungen lassen Folgerungen hinsichtlich der Relaxationserscheinungen zu. Sie gestatten weiter in gewissem Ausmaß die Trennung des plastischen und elastischen Anteils bei einer Verformung. Die Größe der elastischen Verformung scheint nahe zu legen, daß diese nicht immer nur auf einer reinen Valenzwinkelverzerrung beruhen kann (Perlon). Sie ist bei manchen Substanzen (Tiolan) für schnelle Verformung geringer, da dann die langsam relaxierenden Anteile nicht mehr erfaßt werden. Außerdem wird meist der langsam relaxierende Anteil mit steigender Verstreckung höher. Die Titerabhängigkeit der Spannungs-Dehnungskurve, vermutlich auf anfänglich verschieden starken Ausgangsordnungszustand zurückzuführen, bleibt auch bei diesen Versuchen deutlich merkbar. Und ferner scheint es, als ob bei eingeschalteter Entlastung oft wesentlich höhere Gesamtdehnungen mit entsprechend hohen Reißkilometerzahlen errechnet werden könnten (Wolle, Perlon).

[11]) Dies soll aber nicht als Widerlegung der Hermanneschen Deutung im Falle der Zellulose gemäß Anm. [10]) gelten.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Zug-Dehnungsdiagramme mit variierter Temperatur an verschiedenen organischen Fasern und bei verschiedenen Dehnungsgeschwindigkeiten*)

Von F. H. Müller

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 29. Juli 1949)

Dehnungs-Spannungsdiagramme von Einzelfasern in Abhängigkeit von der Temperatur bilden den Untersuchungskreis dieser Arbeit. Die Diagramme wurden mit kontinuierlichem Schub bis zum Reißen der Probe aufgenommen[1]), ohne Entlastungen zwischenzuschalten. In der Auswahl der Fasern[2]) haben wir uns diesmal auf synthetische Produkte beschränkt, und zwar auf die PeCe-Faser, die Polyvinylalkohol-Faser, das Perlon in verstrecktem und unverstrecktem Zustand und auf eine aus Polystyrol gesponnene Faser, die Styroflex-Seide. Letztere besaß einen wesentlich größeren Titer als die übrigen drei, war jedoch fein genug, um beispielsweise auch zu Geweben verarbeitet werden zu können[3]).

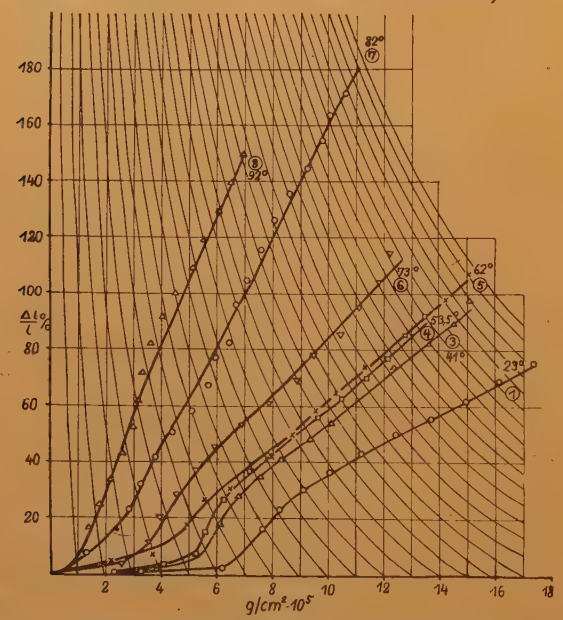


Abb. 1 Relative Dehnung als Funktion der Spannung für PC; Parameter Temperatur.
Vorschubgeschwindigkeit 0,013 mm/sec., Einspannlänge 10 mm, Faserquerschnitt 0,29 · 10⁻⁵ cm². 100% Feuchtigkeit**)

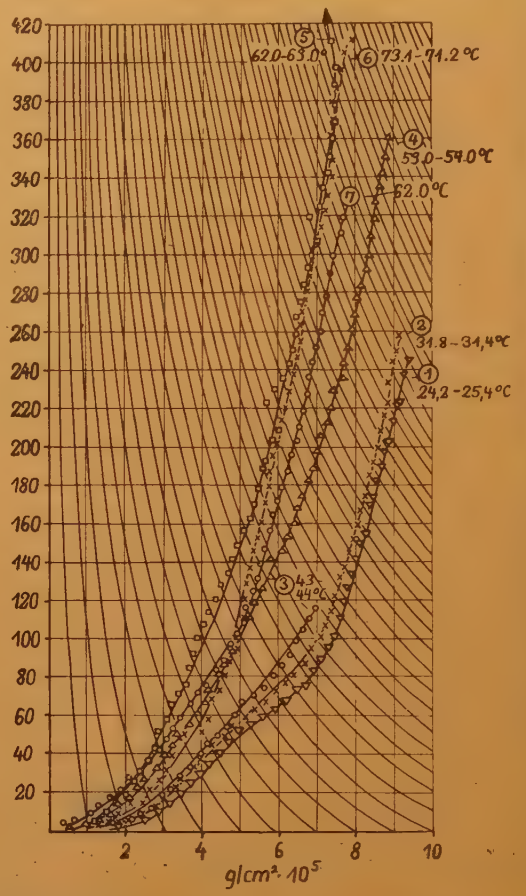


Abb. 2 Dasselbe für Polyvinylalkohol-Faser, Vorschubgeschwindigkeit 0,011 mm/sec., Einspannlänge 10 mm, Faserquerschnitt 2,09·10⁻⁵ cm². 100 % Feuchtigkeit.

Die bei Zimmertemperatur erhaltenen Diagramme (Abb.1—4) entsprechen in ihrem Typus völlig den in den bisherigen Arbeiten gefundenen[4]). Mit steigender Temperatur[4a]) verlagern sich die Kurven zu höheren Dehnungswerten, ohne sich im allgemeinen zu überschneiden. Eventuell auftretende Überschneidungen müssen entweder Meßfehlern zugeschrieben werden oder kommen dadurch zustande, daß die Titer der Proben für die verschiedenen Temperaturen etwas streuen[4b]).

*) Messungen an Einzelfasern VI.

**) Bei sämtlichen Diagrammen Vorspanngewicht 50 mg. Die krummlinigen Koordinaten dienen zum Ablesen der wahren Spannungen

[1]) Die Versuche wurden mit der Apparatur Kolloid-Z. **112**, 84 (1949) durchgeführt.

[2]) Vergl. auch die weiteren Arbeiten II—V dieser Reihe, sämtlich Kolloid-Z. **112/113** (1949).

[3]) Das Produkt stammt aus den Norddeutschen See-Kabelwerken Nordenham. Ich danke Herrn Dipl.-Ing. Horn für die Übersendung der Proben.

[4]) Siehe Anm. [2]).

[4a]) Als Temperierungsflüssigkeit diente Wasser, bei Polyvinylalkohol Paraffinöl.

[4b]) Die Proben wurden wieder, um derartige Variationen weitgehend zu eliminieren, als Abschnitte einer Faserprobe gewonnen. An sich sind die hier untersuchten Fasern sehr gleichmäßig.

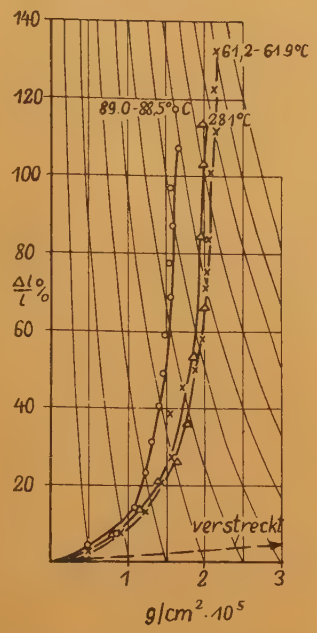


Abb. 3a

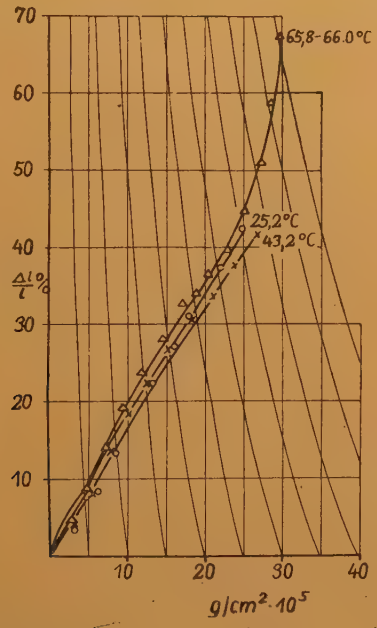


Abb. 3b

Abb. 3 Dasselbe für Perlon, a) unverstreckt (Faserquerschnitt 1,32 · 10^{-5} cm²), b) verstreckt (Faserquerschnitt 0,22 · 10^{-5} cm²), Vorsch. Geschw. in beiden Fällen 0,013 mm/sec., Einspannlänge 10 mm. 100 % Feuchtigkeit

Bei der PC-Faser bleiben zunächst die bei Zimmertemperatur typischen Knicke (Fließ- und Verfestigungsgrenzen) erhalten. Das gleiche gilt für die Polyvinylalkohol-Faser. Mit steigenden Temperaturen werden sie allerdings undeutlicher, und schließlich gehen die Kurven jeweils in einen ziemlich glatten Verlauf über. Dieser ist bei dem Polyvinylchlorid nach anfänglicher Krümmung fast linear im nicht entzerrten Diagramm (das entspricht entzerrt einer leichten Verfestigung auch bei den hohen Temperaturen), während beim Polyvinylalkohol eine stetige Krümmung verbleibt (die entzerrt einem fast linearen Fließen nach einer kurzen Anlaufstrecke entspricht)[5]).

Das Styroflex ähnelt im Verlauf weitgehend dem Polyvinylalkohol bei Temperaturen über 80° C. Auch das unverstreckte Perlon entspricht diesem Typ. Bei dem verstreckten Perlon besteht über einen großen Temperaturbereich praktisch eine völlige Temperaturunabhängigkeit bei ziemlich weitgehender Proportionalität zwischen Spannung und Dehnung[5a]).

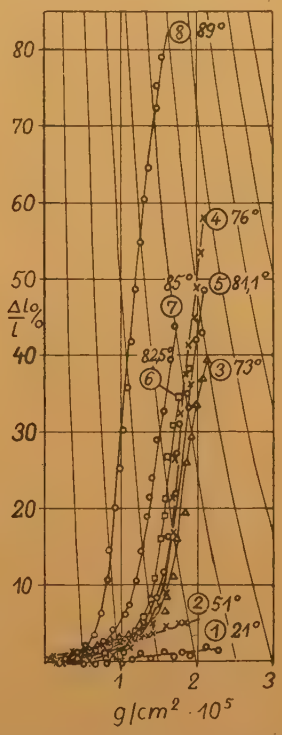


Abb. 4 Dasselbe für gerecktes Polystyrol (Styroflex), Vorsch. Geschw. 0,0125 mm/sec., Einspannlänge 10 mm, Faserquerschnitt 3,84·10^{-5} cm², 100 % Feuchtigkeit. (Ende der Kurven bedeutet Bruch der Faser)

Beim Polyvinylchlorid und noch deutlicher bei der Styroflex-Seide, ist die Veränderung der Kurven mit der Temperatur auf einen gewissen engeren Temperaturbereich deutlich zusammengedrängt. Diese Temperaturbereiche stehen mit den Erweichungsintervallen in Zusammenhang. Da letzteres beim Polystyrol noch wesentlich enger ist als beim

[5]) Die Knicke sind für PC in den nichtentzerrten Diagrammen besser zu erkennen als in den entzerrten. Beim Polyvinylalkohol sind sie besser an den entzerrten Diagrammen festzulegen.

[5a]) Bei Entzerrung wieder der übliche gegen die Spannung konvexe Verlauf!

Polyvinylchlorid[6]), verändern sich die Polystyrol-Kurven an den entsprechenden Stellen auch noch stärker. Zugleich fällt bei letzterem auf, daß in diesem Temperaturbereich die erreichbare Dehnung bis zum Bruch sehr rasch von wenigen Prozenten auf ca. 50% zunimmt[7]).

Das Verhalten der Polystyrol-Proben entspricht überhaupt in allen Einzelheiten den Feststellungen, die in früheren Arbeiten an gerecktem Material von großem Querschnitt festgestellt werden konnte[8])[8a]).

Der Kurvenverlauf und die Veränderung der Diagramme erklären sich dadurch, daß bei steigender Temperatur der Anteil an plastischer Verformung besonders im Erweichungsintervall zunimmt. Die Trennung beider Anteile, des plastischen und elastischen, in Abhängigkeit von der Temperatur, wäre also erwünscht.

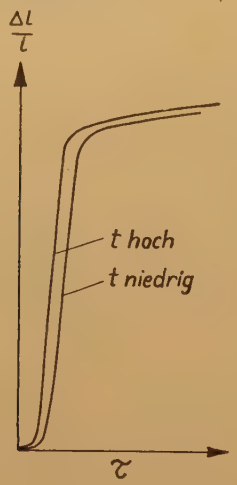


Abb. 5 Prinzipieller Verlauf der Gesamtverformung von Perlon

Bei der Perlonprobe müßte man sich die Kurven des verstreckten und unverstreckten in einer einzigen zusammengefaßt vorstellen. Man würde dann die Diagramme von dem in Abb. 5 gezeigten Typ erwarten. Die Stelle (τ) der beginnenden Verformung würde von der Temperatur abhängen, die Neigung der endgültig erhaltenen Verformung dagegen nicht, oder kaum merklich[9]). Über den Betrag der Dehnung im Fließbereich ($\Delta l/l$) lassen sich keine Angaben machen, insbesondere kann aus den hier wiedergegebenen Messungen nicht entschieden werden, ob für die höhere oder die niedrigere Temperatur ein größerer Verstreckungsbetrag bis zur Verfestigung vorhanden ist[10]).

Perlon ist bekanntlich das Paradebeispiel für die Kaltverstreckung. Eine solche läßt sich aber auch bei Polyvinylchlorid durchführen, wenngleich in wesentlich geringerem Ausmaß[11]). Während die Polyamide ca. 1000% Kaltverstreckung zulassen, liegt der Wert bei Polyvinylchlorid-Folien zwischen 20 und 40%. Man kann bei solchen Folien beobachten, daß mit steigender Temperatur der Verstreckungsanteil beim Kaltfließen im Verhältnis zur Gesamtverstreckung bis zum Bruch abnimmt und in der Nähe des Erweichungsbereiches diese Eigenschaft verschwindet. Diese Betrachtungsweise zeigt, daß die S-förmige Krümmung der PC-Diagramme offensichtlich mit dem Auftreten der Kaltverstreckung in gewissem Zusammenhang stehen. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen an PC-Folien geht die Dehnung auch bei diesen Fasern in der Nähe von 70°—80° in eine allgemeine glatte Dehnung über, und oberhalb dieser Temperatur findet das normale Fließen statt. Die PC-Diagramme geben also ein Beispiel für den Übergang von einem Zustand bei niedriger Temperatur, in dem noch Kaltverstreckung auftritt, zu einem solchen bei höherer Temperatur, in dem nur allgemeines Fließen beobachtet werden, kann wieder.

Bei den Perlonfasern würde dieser Übergang erst bei wesentlich höherer Temperatur zu erwarten sein, nämlich in der Nähe des Schmelzpunktes, d. h. in der Nähe der Temperatur, in der die Verspinnung erfolgt.

---

[6]) Diese an sich bekannte Tatsache ist besonders leicht an den elastischen Temperaturdispersionskurven abzulesen. Siehe F. H. Müller, Z. Elektrochem. im Erscheinen, Kunststoffe und Kolloid-Z. **114**, 1 (1949).

[7]) Dies entspricht der Tatsache, daß das Polystyrol bis kurz unterhalb des Erweichungsintervalles einen sehr spröden glasartigen Habitus zeigt, der innerhalb des engen Erweichungsintervalls rasch in einen elastomeren übergeht mit einer je nach dem Polymerisationsgrad rasch zunehmenden relaxierenden Tendenz.

[8]) Vergl. hierzu die ausführlichen Untersuchungen F. H. Müller, Kolloid-Z. **95**, 138, 306 (1941).

[8a]) Dasselbe gilt ja auch, wie die zahlreichen Untersuchungen an dicken Modellfäden von P. H. Hermans und seinen Schülern zeigen, für Zellulose (und sicher auch für andere Substanzen (s. z. B. zusammenfassend in P. H. Hermans, Physics and Chemistry of Cellulose Fibres (Amsterdam 1949).

[9]) Eine Temperaturabhängigkeit folgt aus den weiter unten gegebenen Betrachtungen. Sie ist auch im richtigen Sinne in Abb. 3b angedeutet. Das Temperaturintervall ist nur im Verhältnis des Abstandes zur Schmelztemperatur entsprechend zu gering, um es merkbarer hervortreten zu lassen.

[10]) Gemäß den Betrachtungen weiter unten sollte dieser Fließbereich mit steigender Temperatur abnehmen, um beim Erweichungspunkt zu verschwinden (wie also in Abb. 5 gezeichnet!).

[11]) F. H. Müller, unveröffentlichte Versuche.

Perlon ist also ein Beispiel dafür, daß in dem meist betrachteten Temperaturbereich im wesentlichen nur die Kaltverstreckung beobachtet wird.

Bei den Polyvinylalkohol-Fasern besteht unterhalb von 50° die Möglichkeit des Auftretens von Kaltverstreckung bis zu etwa 50% der ursprünglichen Länge[12]), während Polystyrol eine solche offensichtlich nicht gestattet. Tatsächlich ist bekannt, daß ein plastisches Nachgeben bei normalen Temperaturen im Sinne einer Kaltverstreckung für Polystyrol nicht beobachtet werden kann. Die Fäden sind spröd und reißen[13]).

In der letzten Abbildung 6 ist der Gang der beiden Knickpunkte für die PC-Faser als Funktion der Temperatur nochmals aufgetragen. Man erkennt ihr Zusammenlaufen nach höheren Temperaturen zu. Der gestrichelte Bereich ist also der Bereich des Kaltfließens. Die Geraden laufen in der Gegend von 80° zusammen[14]), d. h. es gibt eine Temperatur, oberhalb deren kein „Kaltfließen" mehr auftritt.

Gleichzeitig sind die jeweils zugehörigen Dehnungswerte für den unteren und oberen Knickpunkt im Dehnungs-Spannungsdiagramm in die Abb. 6 übertragen. Auch die Differenz dieser Dehnungswerte nimmt mit steigender Temperatur ab.

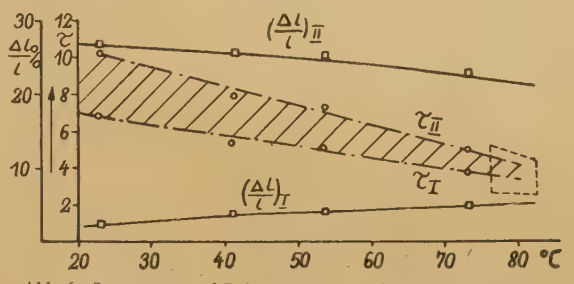


Abb. 6 Spannungs- und Dehnungswerte an den beiden Knickstellen, entnommen aus den PC-Diagrammen Abb. 1 aufgetragen gegen die Temperatur

An Perlon (Polyamiden) und PC (Polyvinylchlorid) wurde von uns bisher die Erscheinung des Kaltfließens mit ihrer typischen Einschnürung eindeutig beobachtet. Nach diesen Ergebnissen ist es aber noch nicht sicher, daß ein solches Verhalten bei einem ausgeprägten S-förmigen Charakter des Dehnungs-Spannungsdiagrammes zwangsläufig vorhanden sein muß, also z. B. auch bei Tiolan. Vielmehr ist die weitere Klärung dieser Frage eine Aufgabe eben begonnener Versuche. Es scheint, daß sich gewisse Parallelen zum Verhalten anderer Systeme ziehen lassen, die innerhalb gewisser Temperaturbereiche in zwei Phasen zerfallen; denn man kann den stark verstreckten, hochorientierten Teil und den noch nicht verstreckten gleichsam als zwei Phasen ansehen, die bei gegebener Gesamtdehnung mit einem bestimmten Längenverhältnis koexistent sind. Es scheint dies ein Weg zu sein, der Erscheinung des Kaltfließens quantitativ näher zu kommen.

Zusammenfassung

Die Dehnungs-Spannungsdiagramme bei verschiedenen Temperaturen an einigen vollsynthetischen Fasern ergeben mit steigender

[12]) Das Phänomen der Kaltverstreckung ist eine viel allgemeiner verbreitete Eigenschaft, als man ursprünglich annahm. (F. H. Müller, in H. Stäger: Werkstoffkunde der Isolierstoffe (Berlin 1945) Kap. 5 Molekularphysik, Kolloidik, Ordnungszustände, dielektrische Eigenschaften, insbesondere S. 310). Es ist daher notwendig, sie auf allgemeiner Basis zu erklären und nicht im Hinblick auf den speziellen Bau der Polyamide, wie es bei W. Broser, K. Goldstein und H. E. Krüger, Kolloid.-Z. **106**, 187 (1944) z. B. geschieht.

[13]) Herr Dipl.-Ing. Horn teilte uns mit, daß die frisch hergestellte Styroflexseide eine kleine (Kalt)-Verstreckungsfähigkeit von 1—3% zeigt, die sich innerhalb einiger Wochen verliert. Diese Beobachtung, die wir auch an den zugeschickten Proben bestätigen konnten, ist nach unseren ausgedehnten Erfahrungen an Polystyrol folgendermaßen zu erklären: Unmittelbar nach dem Herstellungsprozeß, der in einer Warmverstreckung besteht, sind Zustände eingefroren, bei denen die mittlere Orientierung in kleinsten Bereichen ziemlich weitgehend ist. Da aber auch noch weit unterhalb des Erweichungsintervals die einzelnen Kettenglieder der Polystyrolmolekeln eine gewisse, wenn auch sehr kleine Platzwechselwahrscheinlichkeit besitzen, dies zeigt z. B. die Tatsache, daß Gase und Wasserdampf durch Polystyrolfolien in erheblichem Maße permeieren können [F. H. Müller, Physik. Z. **42**, 48 (1941) und Kolloid-Z. **100**, 355 (1942)], stellt sich im Laufe längerer Zeit eine etwas größere Unordnung im kleinsten Bereiche her, die dann nicht mehr wie der vorhergehende höhere Ordnungszustand ein gewisses bereichweises Gleiten bei starken, äußeren Spannungen gestattet. Diese geringfügige Umordnung bedeutet aber keinesfalls eine Desorientierung insgesamt. Eine solche ist (Zitat Anm. 8) trotz der Platzwechselmöglichkeit im kleinsten Bereich, schon dicht unterhalb des Erweichungsintervalls, praktisch völlig unmöglich.

[14]) Die Geraden sind eine erste Näherung. Ihre Lage und damit der Schnittpunkt ist noch so unsicher, daß dieser tatsächlich auch bei etwa 80° liegen könnte, d. h. bei der Temperatur oberhalb der, die für das Kaltfließen typische Einschnürung und die damit verbundene Aufteilung in zwei Bereiche während der Verstreckung nicht mehr festgestellt werden kann. Weitere Versuche sind aufgenommen.

Temperatur erwartungsgemäß steigende prozentuale Dehnungen bei sinkenden Spannungen. Die Veränderungen der Kurven sind in der Nähe des Erweichungspunktes vor allem für Substanzen mit engen Erweichungsintervallen besonders stark (Polystyrol). Im allgemeinen sinkt der mittlere E-Modul mit wachsender Temperatur. Nur bei verstrecktem Perlon ist er nahezu gegen eine mäßige Erwärmung unempfindlich.

PC zeigt den Übergang von einem Zustand, in dem noch eine Kaltverstreckung vorhanden ist, zu einem anderen, oberhalb von 80° C, bei dem die gewöhnliche Fließkurve auftritt. Die Kaltverstreckung setzt offensichtlich ein S-förmiges Dehnungs-Spannungsdiagramm als notwendig voraus, doch läßt sich nicht entscheiden, ob dies allein auch eine hinreichende Bedingung dafür ist.

Projektive Darstellung physikalisch-chemischer Prozesse

Von W. Späth (Lustadt/Pfalz)

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 17. April 1949)

Kürzlich wurde der Versuch unternommen, die durch Meßoperationen gewonnenen Maßzahlen projektiv zu deuten, mit dem Ziel, bestimmte Kurventypen, die mit großer Regelmäßigkeit auftreten, als transformierende Wirkung der heute üblichen Darstellung in einem rechtwinkligen Koordinatensystem zu erklären[1]).

In vorliegendem Aufsatz sei diese projektive Auffassung weiter verfolgt. Nach einer kurzen, theoretischen Einführung werden einige schematische Modellversuche beschrieben. Für mehrere praktische Beispiele werden die abgeleiteten Folgerungen erprobt.

Ergänzend sei ferner auf weitere demnächst erscheinende Arbeiten hingewiesen, die sich mit Anwendungen auf anderen Gebieten befassen[2]) [3]) [4]) [5]).

I. Theoretische Einführung

1. Abgeschlossene Systeme

Irgend ein in sich abgeschlossenes System von Dingen kann im wesentlichen auf drei verschiedene Weisen gekennzeichnet werden.

Der einfachste Fall ist derjenige der statistischen Auszählung. Jedem Einzelelement des Kollektivs wird durch Auszählung eine ganze, natürliche Zahl zugeordnet. Der jeweilige Anteil der Einzelelemente mit bestimmten Merkmalen wird in Bruchteilen der Gesamtmenge ermittelt. Diese Häufigkeitszahlen der Statistik liegen also in dem Intervall von 0 bis 1. Auch die Relativzahlen der Wahrscheinlichkeitslehre sind hier zu nennen.

In der Chemie ist eine Auszählung der Einzelelemente im allgemeinen nicht möglich. Man setzt hier die Größe des betrachteten Systems zu 1 fest und gibt den jeweiligen Anteil einer Komponente in Bruchteilen dieser Einheit an, kurz man beschreibt das System durch Angabe der Volumkonzentration, der Gewichtskonzentration, des Molenbruchs. Auch diese Zahlen sind in dem Intervall 0 bis 1 eingeschlossen.

In wieder anderen Fällen ist weder eine statistische Auszählung, noch eine Bestimmung von Konzentrationswerten möglich. Durch Verfolgung bestimmter Eigenschaften, die mit den Einzelelementen des Systems eng verknüpft sind, lassen sich aber auch hier Verhältniszahlen gewinnen. Der obere Grenzwert ist jetzt durch den Sättigungswert der beobachteten Eigenschaft gegeben. Der jeweilige Zustand ist in Bruchteilen dieses Sättigungswertes zu kennzeichnen, wodurch wiederum in den Grenzen 0 bis 1 eingeschlossene Zahlenreihen entstehen. Beispiele hierfür sind etwa die spezifische Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur, die Magnetisierung in Abhängigkeit von der Feldstärke usw.

Kennzeichnend für alle diese Maßzahlen ist ihre Beschränkung auf das Intervall 0 bis 1. Üblicherweise werden diese Maßzahlen in Form von Dezimalbrüchen wiedergegeben. Diese stellen aber nur den numerischen Wert des Verhältnisses zweier Zahlen x_1/x_2 dar. Selbst wenn dieses Verhältnis mit dem Nenner gekürzt und die im Nenner stehende Zahl 1 der Einfachheit halber ganz

[1]) Späth, W.: Chemische Systeme, projektiv gesehen. Vortrag Hauptversammlung Bunsengesellschaft (Stuttgart 1948).

[2]) Späth, W.: Was heißt messen? Naturw. Rdsch.

[3]) Späth, W.: Messung und Darstellung physikalisch-technischer Größen. Z. VDI.

[4]) Späth, W.: Statistische Grundfragen in ihrer Beziehung zur Auswertung von Zeitstudien. Werkstatt u. Betrieb.

[5]) Späth, W.: Das Häufigkeitsdiagramm als Grundlage statistischer Betrachtungen. Statistische Praxis 4, 105, 1949.

weggelassen wird, so ist doch streng genommen jede solche Maßangabe als Bruch anzuschreiben, dessen Nenner 1 ist.

Durch solche Verhältnisse zweier Zahlen sind aber andererseits goniometrische Beziehungen definierbar, so daß man einen solchen Bruch auch als Winkel, bzw. als Strahl bestimmter Richtung darstellen kann.

Ein solches abgeschlossenes System möge durch das in Abb. 1 links gezeichnete Meßglas versinnbildlicht werden, dessen Länge zwischen zwei Endmarken zu 1 oder 100 gesetzt sei. Füllen wir in dieses Meßglas eine Flüssigkeit ein, so wird deren Volumanteil am Gesamtsystem durch eine Zahl x gekennzeichnet, die das Verhältnis der Flüssigkeitshöhe zur Höhe des Gefäßes darstellt. Mit steigendem Flüssigkeitsspiegel durchlaufen die kennzeichnenden Verhältniszahlen alle Werte von $^0/_1$ bis $^1/_1$.

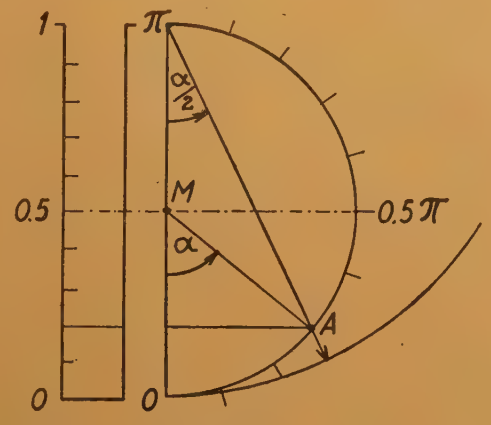


Abb. 1 Lineare und angulare Teilung eines abgeschlossenen Systems

Zur bildlichen Darstellung in einem Koordinatensystem wird auf einer Zahlengeraden eine beliebig lange Strecke angenommen, dieser der Wert 1 zugemessen und eine Anzahl gleicher Teile abgesteckt. Eine Untermenge etwa von 1% wird also in der gleichen Größe abgebildet, gleichgültig ob sie sich in der Mitte des Systems, oder am Rande befindet. Kein Zweifel besteht darüber, daß die gleichmäßig unterteilte Einheitsstrecke für sich betrachtet ein zutreffendes Bild von der „Volumkonzentration" liefert, eine andere Frage ist aber, ob durch diese Konzentrationswerte allgemein maßgebende Kennzahlen gewonnen werden.

Einige Beispiele mögen das hiermit Gemeinte beleuchten. Wenn in einem aus Einzelindividuen bestehenden Kollektiv durch irgendwelche Beeinflussungen schließlich ein Individuum ausscheidet, so kommt diesem Ereignis eine hohe Bedeutung zu. Diesem ersten Element ist demnach ein hohes „Gewicht" beizumessen. Hat sich das Kollektiv zur Hälfte aufgelöst, so kommt es auf ein einziges Element mehr oder weniger nicht mehr an. Geht das Kollektiv schließlich der Auflösung entgegen, so wächst die Bedeutung eines jeden Elements entsprechend wieder an.

Wenn ferner in einem chemischen System der Anteil einer Komponente sich von 50 auf 51% erhöht, so ist dies nicht von ausschlaggebender Bedeutung. Eine solche Erhöhung um 1% ist wesentlich „gewichtiger", wenn dadurch eine Veränderung etwa von 1 auf 2%, also auf das Doppelte erreicht wird.

Oder, um noch ein drittes Beispiel zu nennen, kommt der Wahrscheinlichkeit von 1% das gleiche „Gewicht" zu, gleichgültig, ob es sich um eine Erhöhung der Gesamtwahrscheinlichkeit von 0 auf 1%, oder aber von 50 auf 51% handelt? Zwischen der Unmöglichkeit 0 und der, wenn auch sehr geringen Wahrscheinlichkeit von 1% besteht ein grundsätzlicher Unterschied, der durch die gleichmäßige Erhöhung des Absolutwertes der Wahrscheinlichkeit in beiden Fällen nicht zum Ausdruck kommt.

Wir setzen nun, nicht wie heute durchweg üblich, zur Kennzeichnung eines abgeschlossenen Systems die Zahl 1 und als äquivalente Abbildung die Einheitsstrecke fest, vielmehr bilden wir derartige Systeme durch den Einheitskreis ab.

Anstelle des Meßglases in Abb. 1 nehmen wir also ein Gefäß mit kreisförmigem Querschnitt, dessen Durchmesser gleich der Höhe des Meßglases sei. Der jeweilige Zustand des Systems wird nunmehr durch eine um die Mittelachse M schwenkbare Scheidewand gekennzeichnet. Anstelle des Verhältnisses zweier Strecken tritt das Verhältnis zweier Winkel. Einheit ist nicht mehr eine beliebig große Einheitsstrecke, sondern der stets gleichbleibende und reproduzierbare Winkel um einen Punkt, bzw. der Bogen 1. Ähnliche Darstellungen finden sich übrigens bei statistischen Betrachtungen, bei denen häufig der Anteil einer Untermenge durch Kreissektoren dargestellt wird.

Wie aber soll nun die Zuordnung der Winkelwerte zu den üblichen, linearen, zwischen 0 und 1 liegenden Werte erfolgen? Der nächstliegende Ansatz einer einfachen Sinusfunktion führt nicht zum Ziel, vielmehr muß der linearen Skala, entsprechend dem Durchmesser des Einheitskreises, der Wert 2 beigemessen werden. Für jede dieser bei-

den Halbstrecken läßt sich dann ein entsprechender Ansatz durchführen.

Da diese Zuordnung später noch eingehend beschrieben wird, vgl. Abb. 4, sei hier eine Transformation dargestellt, die eine unmittelbare Zuordnung der linearen Werte von 0 bis 1 zu einem einzigen Quadranten des Einheitskreises ermöglicht. Gemäß Abbildung 1 ist:

$$\frac{a}{2} = \text{arc sin } \sqrt{\frac{x_1}{x_2}}$$

worin $\frac{x_1}{x_2} = x$

Diese Beziehung dient in Abb. 2 zum projektiven Entwurf einer angularen Skala. Hierbei wird die Einheitsstrecke in eine Anzahl gleicher Teile aufgeteilt, in diesen Teilpunkten werden Lote errichtet, die den auf der Einheitsstrecke aufstehenden Kreis schneiden. Von den beiden Endpunkten der Einheitsstrecke werden Strahlen nach diesen Schnittpunkten gezogen, deren Richtung, gemessen im Bogenmaß, die zugeordnete Kennzahl ergibt.

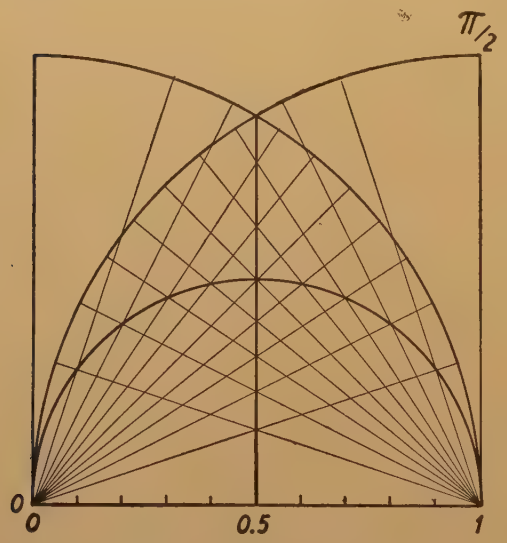


Abb. 2 Projektive Erzeugung der Angularskala eines abgeschlossenen Systems

Die so gewonnene Skala kann nun zu einer Geraden ausgestreckt werden. Sie besitzt in der Mitte eine verhältnismäßig enge Teilung, gegen die Enden werden aber die Abstände für gleiche lineare Zunahme immer größer, um in unmittelbarer Nähe der Skalenenden außerordentlich stark anzuwachsen. Die Skala ist in bezug auf ihre Mitte symmetrisch. Jedes Prozent der linearen Skala wird demnach mit einem umso höheren „Gewicht" bedacht, je näher dieses gegen die Skalenenden rückt.

2. Unbeschränkt anwachsende Größen

Diese Betrachtungen gelten nur für die Maßzahlen in sich abgeschlossener Systeme. Außerdem treten aber Größen auf, die beliebig anwachsen können, deren Maßzahlen also keine obere, unüberschreitbare Grenze besitzen.

Fragen wir zunächst, was überhaupt eine Größe messen heißt. Nun, auf diese Frage wird heute geantwortet: „Messen heißt, eine gegebene Größe mit einer zweiten Größe gleicher Art, die als Einheit gewählt ist, zu vergleichen. Dies geschieht durch eine Zahl, die angibt, wie oft die Maßeinheit in der zu beschreibenden Größe enthalten ist. Das Ergebnis einer Messung wird daher als Produkt einer Zahl, der Maßzahl, und der ihr zugesetzten Maßeinheit dargestellt."

Verfolgen wir zunächst die einzelnen Schritte einer Messung nach dieser Vorschrift. Wenn etwa die Länge einer gegebenen Strecke zu messen, also mit einer zweiten als Maßeinheit gesetzten Strecke zu vergleichen ist, so wird, unter der Voraussetzung, daß die zu messende Strecke größer als die Vergleichsstrecke ist, festgestellt, wie oft dieses kleinere Stück in dem zu messenden, größeren Stück enthalten ist. Diese Aufteilung wird aber im allgemeinen nicht aufgehen, es wird vielmehr ein Rest übrig bleiben.

Zur Fortsetzung der Meßoperation und weiteren Eingrenzung dieses Restes steht nur der Ausweg offen, die Rolle von zu messendem Stück und als Vergleichsmaß gesetztem Stück zu vertauschen. Es wird somit in einem zweiten Gang festgestellt, wie oft das Reststück in dem anfänglichen Einheitsmaß enthalten ist.

In dieser Weise fortfahrend, wird durch schrittweises Vertauschen von Reststück und Vergleichsmaß die Kettenbruchentwicklung:

$$\frac{a}{e} = n_0 + \cfrac{1}{n_1 + \cfrac{1}{n_2 + \cfrac{1}{n_3 + \cfrac{1}{n_4 + \dots}}}}$$

erhalten.

Eine Messung läuft demnach auf ein schrittweise fortgesetztes Trennen sowohl der zu messenden Größe als auch der als Einheit gesetzten Größe hinaus. Jede Messung liefert daher streng genommen nicht einen numerischen Zahlenwert, etwa in Form eines Dezimalbruches geschrieben, sondern das Verhältnis zweier ganzer natürlicher Zahlen, die an-

geben, wie oft ein kleinster, gemeinsamer Teiler sowohl in der zu messenden Größe als auch in der Maßeinheit enthalten ist. Rechnerisch entspricht diese Operation einer Kettenbruchentwicklung, bildlich läßt sich dieses Ergebnis als Strahl bestimmter Richtung darstellen.

Nimmt die auszumessende Größe beliebige, von Null bis Unendlich anwachsende Werte an, so ist jedem Punkt der Zahlengeraden ein Strahl zuzuordnen (Abb. 3). Die Punktfolge stellt sich demnach als Schnitt eines hierzu perspektiven Strahlenbüschels dar, wobei gilt:

$$\alpha = \operatorname{arctg} \frac{x_1}{x_2}$$

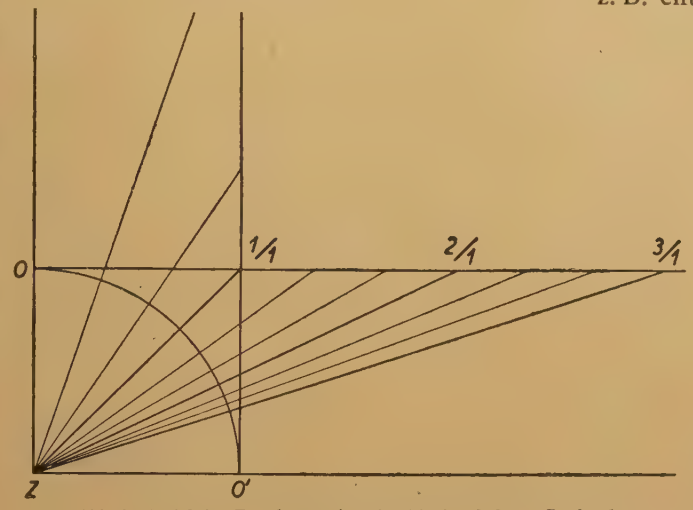


Abb. 3 Projektive Zuordnung eines Strahlenbüschels zur Punkt olge einer Zahlengeraden

Diese Erfassung des Ergebnisses einer Messung, nicht durch den numerischen Wert, wie heute durchweg üblich, sondern durch ein Zahlenpaar x_1/x_2, wobei im besonderen x_2 zu 1 gewählt werden kann, entspricht der Einführung homogener Koordinaten der projektiven Geometrie (2).

Wenn demnach in heute durchweg üblicher Weise auf der Abszissenachse die Vielfachen der gewählten Maßeinheit mit 1, 2, 3... bezeichnet werden, so stellen diese Zahlen streng genommen Abstandsverhältnisse des Nullpunktes von dem variablen Punkt x zu dem Abstand vom Einspunkt dar. In vollständiger Schreibweise müßte daher auch diese Punktfolge mit $^1/_1, ^2/_1, ^3/_1 \ldots$ bezeichnet werden.

Tragen wir die Einheit im Ursprung nach unten auf und ziehen wir von dem so gewonnenen Punkt Z Strahlen nach den Punkten der Zahlengeraden, so ist durch die Richtung dieser Strahlen, etwa gegeben durch die zugehörige Bogenlänge des Einheitskreises, die Aussage der Messung darstellbar. Umgekehrt stellt die heute übliche Zahlenfolge lediglich einen der möglichen Schnitte dieses Strahlenbüschels dar (3).

Man kann nun den Einheitskreis zu einer Geraden abrollen und erhält damit eine Skala, die sich symmetrisch zum Wert 1 in zwei gleich lange Teile gliedert. Der links gelegene Teil umfaßt hierbei alle Werte von $^0/_1$ bis $^1/_1$, der rechts gelegene alle Werte von $^1/_1$ bis $^\infty/_1$. Diese Skala ist zum Einspunkt reziprok-symmetrisch, d. h. dem Wert $x = x_1/x_2$ in der einen Hälfte entspricht ein Wert $1/x = x_2/x_1$, der die gleiche Entfernung vom Einspunkt besitzt. Dem Wert $^1/_2$ z. B. entspricht der Wert 2, dem Wert 0 der Wert ∞, alle diese zueinander reziproken Wertepaare besitzen jeweils den gleichen Abstand vom Einspunkt.

Zur Raffung einer Skala werden heute sehr häufig logarithmische Teilungen benutzt. Doch liegt auch bei logarithmischer Teilung der unendlich ferne Punkt im Unendlichen. Eine Raffung durch die Arctg-Teilung ist wesentlich wirksamer, denn der unendlich ferne Punkt ist nunmehr als Fluchtpunkt O' im Endlichen abbildbar. Eine erste Annäherung einer solchen Skala wird übrigens dadurch erzielt, daß man bis zum Punkt 1 die üblichen Werte aufträgt, nach Überschreitung des Einspunktes aber zur Auftragung von Reziprokwerten übergeht (3).

3. Wahl der Maßeinheit

Grundlage der Meßtechnik ist das absolute Maßsystem. Der Wert 1 wird demjenigen Betrag der zu messenden Größe zugeschrieben, der dem gewählten Einheitsmaß gleichkommt. Je nachdem etwa bei Längenmessungen aus praktischen Gründen als Einheiten mm, cm, m usw. zu Grunde gelegt werden, tritt der Wert 1 für ganz verschiedene Größen der zu messenden Länge auf. Oder, je nachdem in Sekunden, Minuten oder Stunden die Zeit gemessen wird, kommt der Wert 1 einer ganz verschiedenen Zeit zu.

Während die Wahl dieser verschiedenen, nach einem bestimmten System abgestuften absoluten Einheitsgrößen in freiem Ermessen steht, kommt in der projektiven Betrachtungsweise der Zuordnung des Wertes 1 eine entscheidende Bedeutung zu. Dieser

Wert 1 bestimmt die Größe der homogenen Koordinate, also den Abstand, aus dem die Punktfolge betrachtet wird. Je nach der Größe dieser homogenen Koordinate treten die jeweiligen Einswerte an ganz verschiedenen Stellen der Zahlengeraden auf. Die entsprechenden Strahlenbüschel sind wohl perspektiv zueinander, aber ihre Winkelbeziehungen sind verschieden.

Welche Größe ist nun als Einheit zu wählen? Offensichtlich kommt hierfür nur ein solches Maß in Frage, das sich aus der Eigengesetzlichkeit des betrachteten Systems selbst ableiten läßt. Heute wird z. B. der Ablauf einer chemischen Reaktion in Abhängigkeit der etwa in Minuten gemessenen Zeit dargestellt. Dieser Ablauf hat jedoch mit der Umdrehungszeit der Erde um ihre Achse sehr wenig zu tun. Oder ein anderes Beispiel, wenn die Länge der Einzelelemente eines Kollektivs in Metern gemessen wird, so sind im allgemeinen die Beziehungen zum Erdumfang sehr lose.

Das der projektiven Auffassung zugrunde zu legende Maß ist durch das betrachtete System selbst gegeben, diesem „natürlichen" Maß ist der Wert 1 zuzuordnen. Dieses natürliche Maß ist derjenigen Größe zuzuschreiben, die das Element aus der Mitte des Systems besitzt. Dieses mittlere Element hat ebensoviele Elemente unter sich, wie über sich, seine Lage in der Mitte ist „projektiv invariant"; bei irgend welchen Transformationen des Projizierens und Schneidens bleibt diese Lage in der Mitte erhalten. Geht man insbesondere zum Reziprokwert des Merkmalwertes über, so kommt auch hier dem gleichen Element der Wert 1 zu.

Für eine chemische Reaktion z. B. und für viele andere in der Zeit sich abspielende Vorgänge ist also die Zeit von grundlegender Bedeutung, innerhalb der sich der Vorgang gerade bis zur Hälfte abgespielt hat. Von der ursprünglich vorhandenen Menge der Teilchen ist nunmehr gerade die Hälfte umgesetzt, während die zweite noch im ursprünglichen Zustand verharrt. Dieser Halbwertszeit ist schon immer besondere Aufmerksamkeit geschenkt worden, darüber hinaus wird diese Halbwertszeit nunmehr als „natürliche Maßeinheit" zu 1 gesetzt. Alle Einzelzeiten werden mit dieser Zeit 1 verglichen, sie sind also entweder kleiner als 1 und erfüllen das Intervall von $^0/_1$ bis $^1/_1$, oder aber sie sind größer als 1 und liegen im Intervall von $^1/_1$ bis $\infty/_1$.

Auch bei statistischen Erhebungen wird somit der Merkmalwert des in der Mitte des Kollektivs liegenden Elements zu 1 gesetzt. Dem Median- oder Zentralwert wird die kennzeichnende Größe 1 des Merkmalwertes zugeschrieben. Wird z. B. das Verteilungsgesetz der Geschwindigkeit der Gasmoleküle eines abgeschlossenen Raumes untersucht, so ist diejenige Geschwindigkeit zu 1 anzusetzen, die dem Zentralwert zukommt. Die eine Hälfte der Moleküle besitzt also Geschwindigkeiten <1, die andere >1.

Während man bisher die Merkmalgrößen der einzelnen Elemente eines Systems mit einem „absoluten Maß" vergleicht und hinterher aus den so gewonnenen Maßzahlen einen das ganze Kollektiv kennzeichnenden „mittleren Wert" zu errechnen versucht, beschreitet die projektive Auffassung gerade den umgekehrten Weg. Es wird von einem mittleren Wert ausgegangen, dem völlig unabhängig von seiner Maßzahl im absoluten System der Wert 1 zuzuschreiben ist. Alle übrigen Einzelwerte sind in Einheiten dieses Wertes 1 anzugeben.

Um diese natürlichen Maßeinheiten unter sich vergleichen zu können, sind sie ihrerseits in absoluten Maßeinheiten anzugeben. Aber nicht diese Zahlenwerte, sondern die auf die natürliche Maßeinheit bezogene Zahlenfolge wird für die Beziehungen innerhalb eines abgeschlossenen Systems als entscheidend angesehen[1]).

II. Einige Folgerungen

1. Modellversuch

Anhand eines einfachen Modells seien nunmehr die Unterschiede zwischen der üblichen linearen und der angularen Auffassung von Meßwerten und deren Auswirkungen dargestellt. Zwei Zeiger I und II, Abb. 4 sind durch eine Stange S starr miteinander gekoppelt, und zwar so, daß der Zeiger I sich doppelt so schnell dreht wie der Zeiger II. Zwischen beiden Zeigern sei also, ähnlich wie bei Uhrzeigern, ein Getriebe (in Abb. 4 nicht gezeichnet) eingeschaltet, im übrigen aber bewegen sich beide Zeiger zwangsläufig miteinander.

[1]) Bei der Untersuchung statistischer Verteilungen sind heute nebeneinander arithmetischer Mittelwert, häufigster Wert und Zentralwert in Anwendung. Diese Mittelwerte fallen bekanntlich bei symmetrischen Verteilungskurven zusammen, ist die Verteilung jedoch asymmetrisch, so zeigen sich merkliche Unterschiede. Je nachdem man nun als Merkmalgröße eine bestimmte Größe, oder aber deren Kehrwert, also etwa die Geschwindigkeit oder die Laufzeit zugrunde legt, zeigen arithmetisches Mittel und häufigster Wert merkliche Verschiebungen. Der Zentralwert dagegen ist „projektiv invariant", d. h. das in der Mitte des Kollektivs liegende Element bleibt in der Mitte, gleichgültig welcher der beiden zueinander reziproken Merkmalwerte zugrunde gelegt wird (4).

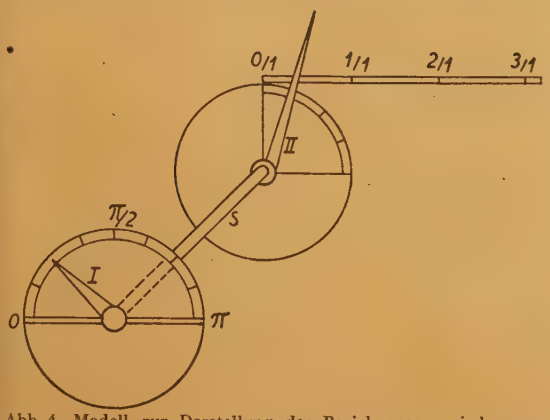


Abb. 4 Modell zur Darstellung der Beziehungen zwischen zwei Größen, die durch eine beschränkte bzw. unbeschränkte Zahlen olge gegeben sind

Der Zeiger I gibt den jeweiligen Zustand des abgeschlossenen Systems an, ablesbar an einer Kreisskala, die sich von 0 bis π erstreckt. Auch der sehr lang zu denkende Zeiger II markiert auf einer Kreisskala eine bestimmte Stellung. Während jedoch dem Zeiger I zwei Quadranten zur Verfügung stehen, ist der zugehörige Bereich des Zeigers II durch nur einen Quadranten gegeben. Der Zeiger II gibt den jeweiligen angularen Wert irgendeiner Größe an, die den jeweiligen Zustand des Systems beeinflußt.

Bewegt sich nun der Zeiger I von der Nullage ausgehend über $\pi/2$ bis zum Endwert π, so bewegt sich der Zeiger II ebenfalls von 0 ausgehend bis zum Wert $\pi/2$.

Der Zusammenhang dieser beiden Angularwerte ist durch eine gerade Linie a, Abb. 5, gegeben Die beiden Angularwerte stehen also in der denkbar einfachsten Beziehung zueinander.

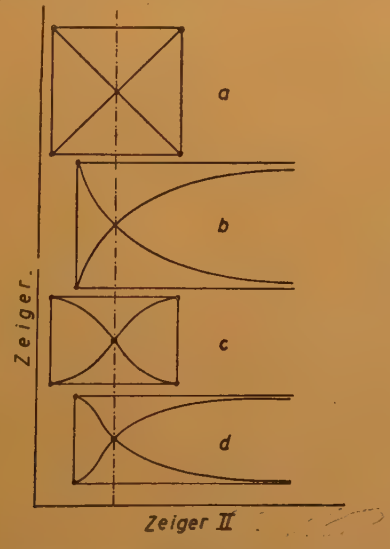


Abb. 5 Meßergebnisse an Modell nach Abb. 4, je nach Wahl der Meßmethode

In einem zweiten Versuch wird die Stellung des Zeigers I nach wie vor an der Kreisskala abgelesen. Die Lage des Zeigers II dagegen wird nunmehr an der am oberen Rand der Kreisskala entlang führenden linearen Skala bestimmt. Diese Skala ist in Vielfachen $^1/_1$, $^2/_1$, $^3/_1$ ... des Einheitsradius eingeteilt. Das Ergebnis dieses Versuchs stellt die Kurve b in Abb. 5 dar, die offensichtlich einer Arctg-Funktion entspricht.

Bei einem dritten Versuch wird die jeweilige Stellung des Zeigers I auf den Durchmesser des Kreises projiziert. Der Zeiger II dagegen wird wie beim ersten Versuch an der Kreisskala abgelesen. Dieser Versuch liefert somit eine Sinuslinie c.

Und wird schließlich sowohl der Zeiger I als auch der Zeiger II an der zugehörigen, linearen Skala abgelesen, so ergibt sich jetzt die Kurve d.

Ähnliche Kurven, jedoch abfallender Tendenz, können dadurch erhalten werden, daß das abgeschlossene System umgekehrt von π bis 0 gezählt wird.

Betrachtet man diese so gewonnenen Kurven, insbesondere die asymmetrische S-förmige Kurve d, so ist deren Ähnlichkeit mit vielen Kurven der messenden Naturbetrachtung nicht zu verkennen. Zwischen den beiden, durch eine starre Welle miteinander gekoppelten Zeigern herrscht eine einfache und klare Beziehung, gegeben durch den linearen Zusammenhang der zugehörigen Angularwerte. Lediglich durch Verwendung verschiedener „Schlüssel" zur Erfassung der jeweiligen Ausschläge wird dieser Gleichlauf der kennzeichnenden Zahlenfolgen gestört; verwickelte Verzerrungen sind die zwangsläufige Folge.

Mit diesem Modellversuch kann die heute übliche Darstellung von Naturbeziehungen in mancher Hinsicht verglichen werden.

2. Arsita-Koordinatensystem

Auf jeden Fall steht nichts im Wege, beim Vorliegen einer solchen S-förmigen Kurve den Versuch zu unternehmen, durch entsprechende Transformationen rückwärts zur angularen Grundbeziehung zu gelangen.

Zur schnellen Übertragung der üblichen, linearen Meßwerte in die zugehörigen Angularwerte wurde ein besonderes Koordinatensystem entworfen. Da dieses System die Kombination einer Arcussinus- und einer Arcustangens-Funktion darstellt, wurde zur bequemen Bezeichnung der Name „Arsita-Koordinatensystem" gewählt[6]).

Solche Systeme, bestehend aus einer zweckmäßigen Vereinigung der beiden oben beschriebenen Skalen für beschränkte und unbeschränkte Größen, zeigen die später folgenden Abb. 9—11. Die Abszissenwerte stellen hierbei die Angularwerte des unbeschränkt anwachsenden Merkmalwertes dar, sie gliedern sich in zwei Halbskalen, je von der Länge 1.

Die Ordinaten sind dem jeweiligen angularen Zustand des abgeschlossenen Systems zugeordnet, die Beschriftung ist in üblichen, linearen Werten gewählt. Diese Teilung wächst in der beschriebenen Weise nach den beiden Grenzwerten zu immer mehr an.

[6]) Zu beziehen durch Dr. W. Späth, Lustadt (Pfalz).

Legt man durch den Mittelpunkt eines solchen Koordinatensystems, also durch den Punkt mit der Abszisse 1 und der Halbwertordinate ½ Geraden mit verschiedener Neigung und überträgt man die hierdurch im Angularsystem gekennzeichneten Zusammenhänge in übliche Linearwerte, so erhält man die Kurven der Abb. 6. Der eine Grenzfall ist dadurch gegeben, daß das betrachtete System beim Anwachsen der Abszissenwerte zunächst keine Beeinflussung zeigt, daß aber nach Überschreitung eines „Schwellenwertes" das System in die obere Grenzlage sprunghaft überführt wird. Die Kurve zeigt einen treppenförmigen Verlauf. Der andere Grenzfall ist dadurch gegeben, daß schon von ganz geringfügigen Beeinflussungen an das System reagiert. Die kennzeichnende Kurve in Linearwerten steigt aus dem Nullpunkt zunächst ganz langsam heraus an, steigt dann beschleunigt hoch, durchschreitet einen Wendepunkt und nähert sich asymptotisch dem oberen Grenzwert 1, der nunmehr also erst für unendlich hohe Abszissenwerte erreicht wird. Zwischen diesen beiden Grenzfällen sind zahlreiche Zwischenstadien vorhanden, bei denen die Kurve nach Überschreiten eines bestimmten, zwischen 0 und 1 liegenden Schwellenwertes einsetzt, um dann dem oberen Grenzwert 1 zuzustreben für einen Abszissenwert, der gerade dem Reziprokwert des Schwellenwertes entspricht.

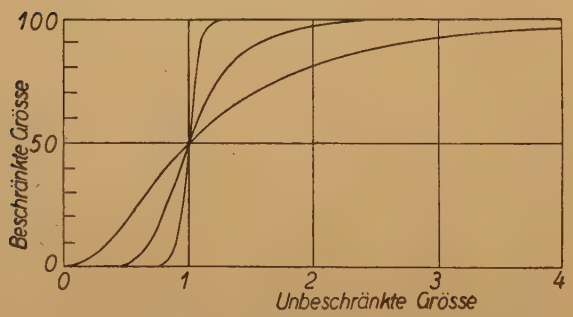


Abb. 6 Übertragung im Arsita-System linearer Beziehungen in ein übliches Koordinatensystem

Kurven des in Abb. 6 gezeigten Typus treten außerordentlich zahlreich bei den mannigfaltigsten Untersuchungen auf. Zunächst ist das weite Gebiet der Statistik, insbesondere die statistische Behandlung technischer Probleme durch die Großzahlforschung zu nennen[7]).

Aus dem Gebiet der Physik seien genannt Absorptionserscheinungen aller Art, magnetische und elektrische Sättigungsvorgänge. Besonders die Chemie bietet eine Fülle von Anwendungsmöglichkeiten. Hier sei genannt die Darstellung von Gleichgewichtszuständen, Dissoziationserscheinungen, Titrationskurven, Puffersystemen u. ä. m.

Auch in der Biologie, Psychologie und Medizin treten häufig solche S-förmigen Kurven auf. Es sei etwa genannt die biologische Wirkung von Strahlen, Schädigungs- oder Desinfektionskurven durch physikalische und chemische Einflüsse, der Zusammenhang von Reiz und Empfindung usw.

Allen diesen Fällen ist gemeinsam, daß stets durch beschränkte Zahlenfolgen zu kennzeichnende Größen kombiniert werden mit einer zweiten Größe, die keine obere, scharf definierbare Grenze besitzt. Ein Vergleich der in den verschiedensten Wissensgebieten auftretenden Kurventypen beim Vorliegen dieser Voraussetzung wird dies bestätigen.

Anstelle dieser S-förmigen Summenlinien finden sich sehr häufig auch deren Differentialformen, die einen mehr oder weniger ausgeprägten asymmetrischen, glockenförmigen Verlauf zeigen. Man kann einzelne Wissensgebiete geradezu aufteilen in solche, die nur die Integralform und in solche, die nur die Differentialform berücksichtigen. Die mehr oder weniger ausgeprägte Asymmetrie der Glockenkurven macht hierbei ihre mathematische Behandlung besonders schwierig.

In vielen Fällen lassen sich nun diese Zusammenhänge durch Übertragung in Arsita-Koordinaten zu geraden Linien ausstrecken. Die Kennzeichnung des Systems ist damit außerordentlich einfach. Die Größe des dem Zentralwert zukommenden Merkmalwertes und die Neigung der Geraden ergeben eine vollständige Erfassung. Diese Übertragung in das Arsita-System mag etwa auf die gleiche Stufe mit der Auftragung in einem logarithmischen System gestellt werden, die ja in der Praxis ebenfalls dann angewandt wird, wenn bestimmte Kurventypen auftreten.

3. Konzentrationsverlauf beim Durchfließen einer Röhre

Im Hinblick auf die technische Bedeutung sei schematisch das Fließen eines Mediums etwa in einer Leitungsröhre betrachtet, wobei gleichzeitig durch irgend welche Beeinflussungen eine Änderung des Mediums erfolge. Dieses Beispiel bietet nicht nur prak-

[7]) Sowohl in Deutschland als auch in USA sind heute sogenannte Wahrscheinlichkeitsnetze (Probability-Paper) gebräuchlich, um deren Einführung bei statistischen Betrachtungen sich besonders K. Daeves und A. Beckel verdient gemacht haben. Nach einem Vorgang von Allen Hazen entspricht die Summenprozentteilung dieser Koordinateneinteilung unmittelbar dem Gauß-Integral der Verteilungsfunktion. Diese Teilung hat eine gewisse äußere Ähnlichkeit mit der hier benutzten für die beschränkte Größe.

Daeves, K.: Praktische Großzahl-Forschung (Berlin 1933).

Daeves, K. u. A. Beckel: Auswertung durch Großzahl-Forschung (Berlin 1942).

tisches Interesse, es ist besonders geeignet, die projektive Auffassung in ihrer Auswirkung weiterhin darzulegen. Durch das Fließen werden zeitlich nacheinander folgende Zustände räumlich nebeneinander gelegt, etwa ähnlich der Aufzeichnung von Pendelschwingungen auf einer mit gleichbleibender Geschwindigkeit bewegten Schreibfläche. Selbstverständlich haben die folgenden Betrachtungen auch Gültigkeit für ruhende Systeme, anstelle der Längen-Koordinate tritt entsprechend eine Zeitskala.

In Abb. 7 ist eine Röhre gezeichnet, durch die ein Medium, etwa ein Gas, mit gleichförmiger Geschwindigkeit ströme. Irgend eine Schicht des Mediums bewegt sich in gleichen Zeitabschnitten um gleich große Strecken weiter. Durch gewisse Vorgänge werde hierbei der Zustand des Mediums, erfaßbar etwa in Konzentrationswerten, geändert. Beim Eintritt in die Röhre sei der Zustand des Mediums durch die Zahl 0 zu kennzeichnen, dieser Wert möge sich beim Durchströmen schließlich auf den Wert 1 erhöhen, oder auch umgekehrt.

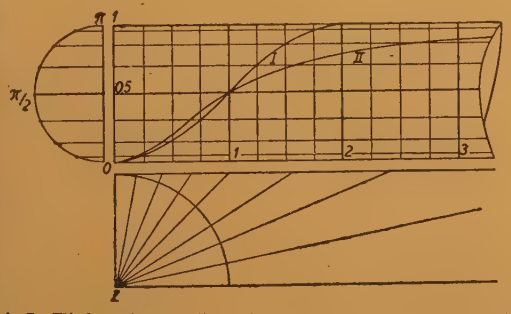


Abb. 7 Fließen eines Mediums in einer Röhre, projektiv betrachtet

Üblicherweise wird eine Einheitsstrecke, im vorliegenden Fall etwa der Durchmesser der Röhre, in eine Anzahl gleicher Teile eingeteilt. Wir dagegen zeichnen den Einheitskreis über diesem Durchmesser und teilen diesen in eine Anzahl gleicher Segmente, kurz wir erhalten die bereits in Abb. 1 dargestellte Kreisskala. Diese Kreisteilung möge sich mit der betrachteten Schicht durch die Leitung bewegen.

Nehmen wir zunächst an, daß bei Zurücklegung gleicher Wegstücke der Zeiger der Kreisskala sich um gleichbleibende Winkelbeträge weiterbewegt, daß also die Konzentration sich gleichmäßig mit dem zurückgelegten Weg ändert, so beschreibt die Spitze des Zeigers auf dem Zylindermantel der Röhre eine Schraubenlinie gleichbleibender Steigung. Beim Abwickeln des Zylindermantels geht diese Schraubenlinie in eine gerade Linie über. In Abb. 7 erscheint diese Schraube als Kurve I. Durch diese Projektion erfahren alle Konzentrationswerte in der Nähe der unteren und oberen Schranke sehr starke Zusammenpressungen. Nur in der Nähe von 50% wird die Angularteilung angenähert in wahrer Größe abgebildet. Dieses fast geradlinig verlaufende Mittelstück der Kurve gibt daher den Verlauf der Konzentration mit wachsendem Weg angenähert unverzerrt wieder. Bemerkt sei noch, daß beide Äste der Kurve in scharf definierte Endpunkte einmünden, sich also nicht etwa asymptotisch insbesondere dem oberen Grenzwert nähern.

Diese zunächst angenommene gleiche Drehung des Konzentrationszeigers für gleiche Wegstrecken ist sehr unwahrscheinlich. Je größer der bereits zurückgelegte Weg ist, desto mehr wird sich für gleiche Wegstücke die Drehung des Konzentrationszeigers verlangsamen, die Beeinflussung des Mediums wird immer schwieriger, je weiter der Prozeß fortgeschritten ist. Theoretisch wird also im Grenzfall der angestrebte Grenzwert erst nach Durchströmen einer unendlich langen Röhre erreicht sein. Oder auch umgekehrt ausgedrückt, um stets gleichbleibende Änderungen des Mediums zu erzielen, sind immer größere Wegstücke erforderlich.

Zur Klärung dieser Frage führen wir zunächst die „Halbwertslänge" des Rohres ein, gegeben durch die Länge des Rohres, für die die Konzentration $^1/_2$ erreicht wird. Dieser charakteristischen Länge legen wir den Grundwert 1 bei. Alle übrigen Längen werden mit dieser Länge 1 verglichen.

Demzufolge tragen wir die Halbwertslänge als Vergleichsstück im Anfangsquerschnitt der Röhre nach unten auf. Anstatt die Röhre in gleiche Teile zu unterteilen, wird nunmehr der „Sichtwinkel" in gleiche Teile unterteilt. Wir teilen also die Röhre so, daß diese Teile stets von Z aus unter dem gleichen Winkel erscheinen. Weiterhin nehmen wir nun an, daß der Zeiger des Konzentrationskreises sich gleichmäßig mit dieser Angularteilung der Röhre bewegt.

Die aus dieser Annahme folgende Kurve II ist in Abb. 7 im Einzelnen konstruiert. Sie zeigt den charakteristischen S-förmigen Verlauf. Sie steigt zunächst langsam, dann beschleunigt hoch, durchschreitet einen Wendepunkt, erreicht für den Wert 1 der Länge die Konzentration $^1/_2$ und nähert sich schließlich in einem weiten Bogen asymptotisch dem oberen Grenzwert.

Diese Kurve stellt aber nur den einen Grenzfall dar unter der Annahme, daß der Konzentrationszeiger sofort zu wandern beginnt. Der andere Grenzfall ist dadurch gegeben, daß beim Durchfließen der Röhre zunächst keine Beeinflussung des Mediums erfolgt, daß aber dann sprunghaft sämtliche Elemente des Mediums in den zweiten Zustand übergehen. Innerhalb dieser beiden Grenzfälle sind beliebig viele Kurven konstruierbar.

Die so erhaltenen Kurven stellen in der Ausdrucksweise der Statistik Summenlinien dar. Wir können aber auch die zugehörigen Verteilungskurven konstruieren, d. h. wir betrachten die Änderungen der Konzentration längs des Rohres. Diese Kurven zeigen glokkenförmiges Aussehen mit mehr oder weniger stark ausgeprägter Asymmetrie, wobei der steile Abfall nach links liegt, während nach rechts sich ein ganz sanfter Auslauf ergibt. Es hat also den Anschein, als ob die Wirksamkeit der Beeinflussung an einer bestimmten Stelle der Röhre einen Höchstwert erreicht, der, entsprechend gleichartigen Erscheinungen in der Statistik, nach kleineren Merkmalwerten, hier also nach kleineren Rohrlängen gegenüber der Halbwertlänge verschoben ist.

Werfen wir noch kurz einen Blick auf eine wichtige Frage der Meßtechnik, die Mittelbildung. Wir fragen also nach dem mittleren Weg, den ein Teilchen durchlaufen muß, um unter irgend welchen Beeinflussungen sich zu verändern. Besitzen alle Teilchen die gleiche „Lebensdauer", so ist die Frage einfach zu beantworten. Arithmetischer Mittelwert, harmonischer Mittelwert, Zentralwert und auch häufigster Wert fallen zusammen. Sobald aber größere Streuungen auftreten, so klaffen diese Mittelwerte immer mehr auseinander. Der häufigste Wert wird nach niedrigen Merkmalwerten verschoben, der arithmetische Mittelwert dagegen nach höheren Werten. Nur der Zentralwert bleibt stets erhalten (4, 5).

Abschließend sei noch bemerkt, daß mannigfaltige zusätzliche Verzerrungen der Kurven möglich sind. Bisher wurde stets nur von der Konzentration schlechtweg gesprochen. Da aber verschiedene Maßzahlen zur Kennzeichnung der Konzentration in Gebrauch sind, andererseits aber nur für ein bestimmtes Konzentrationsmaß diese Überlegungen gelten können, so sind Abweichungen zu erwarten, wenn nicht das richtige Maß zugrunde gelegt wird. Diese Abweichungen sind unter Umständen zu vernachlässigen, wenn die verschiedenen Konzentrationsmaße nicht stark von einander abweichen. In anderen Fällen dagegen sind merkliche Verzerrungen zu erwarten.

III. Einige praktische Beispiele

In dem unter 1 genannten Vortrag wurden als Beispiele die Atomwärme fester Körper in Abhängigkeit von der Temperatur, ferner die Methanbildung, der Dissoziationsgrad des J_2-Dampfes und die Dissoziation des Hämoglobins in Abhängigkeit von der Temperatur behandelt. Mit sehr guter Annäherung ergibt die Übertragung in ein Arsitasystem gerade Linien. Solche Temperaturabhängigkeiten sind verhältnismäßig einfach zu erfassen, da die charakterische Halbwertstemperatur infolge des stets gegebenen absoluten Nullpunkts leicht zu bestimmen ist.

Aus der Fülle der sich weiterhin anbietenden Anwendungsmöglichkeiten sei hier insbesondere auf Trennprozesse eingegangen, wobei also als unbeschränkte Größe die Länge einer Rohrleitung auftritt. Anschließend sei dann je noch ein Beispiel für den zeitlichen Ablauf einer Reaktion und für die Temperaturabhängigkeit gebracht.

1. Trennprozesse

In Abb. 8 sind die Ergebnisse verschiedener Untersuchungen zusammengestellt, bei denen irgend ein Medium ein Rohr durchströmt und gleichzeitig irgend welchen Beeinflussungen ausgesetzt ist. Üblicherweise wird hierbei demjenigen Rohrquerschnitt, in welchem die Konzentration 0,5 auftritt, der Wert 0 zugeordnet und die Rohrlängen werden nach positiven und negativen Richtungen von diesem Nullpunkt aus gemessen. Leider kann aus diesem Grund die charakteristische Rohrlänge den meisten Untersuchungen nicht entnommen werden.

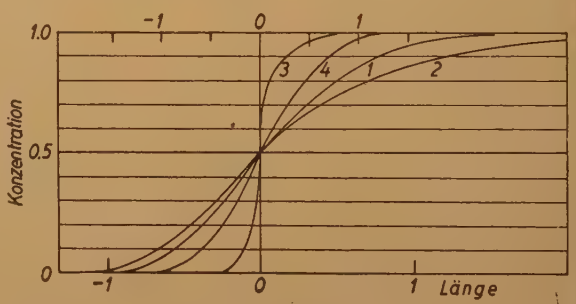


Abb. 8 Kurve 1: Konzentrationsverteilung längs der Trennrohranlage eines Krypton-Isotopengemisches (Clusius u. Dickel)
Kurve 2: Adsorptionsisophane von CO_2 in verschiedenen Querschnitten einer Adsorberschicht aktiver Kohle (E. Wicke)
Kurve 3 und 4: Konzentrationsänderung beim Durchwandern adsorbierender Schichten (E. Glueckauf u. J. I. Coates)

In Abb. 8 stellt die Kurve 1 den Konzentrationsverlauf (Molenbruch) längs einer Trennrohranlage für das Isotopengemisch Krypton dar, nach Messungen von K. Clusius und G. Dickel[8]). Die Gasentmischung und Isotopentrennung erfolgt beim Clusius-Dikkel'schen Trennrohr bekanntlich durch Thermodiffusion.

[8]) Clusius, K. u. G. Dickel: Z. physik. Chem. B 44, 397 (1939).

Weitere Strömungsprozesse mit allmählicher Änderung der Konzentration finden sich sehr zahlreich in der Chromatographie. Die Kurve 2 stellt den Konzentrationsverlauf von CO_2 in einer Adsorberschicht aktiver Kohle nach Messungen von E. Wicke[9]) dar.

Weitere Kurven, 3 und 4, wurden einer Arbeit von E. Glueckauf und J. I. Coates[10]) entnommen.

In allen Fällen ergeben sich demnach Kurven von S-förmiger Gestalt, sie ähneln durchaus den in Abb. 6 u. 7 theoretisch abgeleiteten Kurven. Insbesondere zeigen sie mehr oder weniger deutlich den vor der Konzentrationsmitte liegenden Wendepunkt. Aber auch die Asymmetrie in bezug auf den Halbwert der Konzentration ist sehr deutlich ausgeprägt. Der ansteigende Ast zieht stets wesentlich steiler hoch, der auslaufende Ast dagegen zeigt einen flacheren Gang. Gerade diese Asymmetrie macht besondere Schwierigkeiten bei theoretischen Deutungsversuchen, in der angularen Auffassung dagegen ist ihr Zustandekommen selbstverständlich.

Wie bereits betont, ist diesen Kurven die Halbwertslänge des Rohres im allgemeinen nicht zu entnehmen, eine Transformation der Länge ist daher nicht möglich. Immerhin ist schon die Transformation der Konzentrationsachse allein von Interesse, kommt doch hierdurch die Abhängigkeit der Wirksamkeit von der Rohrlänge deutlich zur Anzeige.

In der unter 8 genannten Arbeit wird hierzu ausgeführt, daß bei kleinem bzw. großem Molenbruch schließlich die Rohrlänge exponentiell zunehmen muß, um kleine Anteile einer Komponenten zu trennen.

Abb. 9 zeigt nun das Ergebnis der Transformation der Konzentrationsachse allein für die in Abb. 8 zusammengestellten Kurven. In der unteren Hälfte steigen sämtliche Kurven annähernd geradlinig hoch. Nach Überschreitung der 50% Grenze nimmt die zur Erzeugung eines bestimmten Trenneffektes nötige Rohrlänge zunächst langsam, dann aber beschleunigt zu, um schließlich sehr stark anzuwachsen. Durch diese Darstellung kommt demnach die Trennwirkung in Abhängigkeit von der Rohrlänge sehr deutlich zum Ausdruck.

Erwähnt sei noch, daß eine Transformation auch der Rohrlänge annähernd eine gerade Linie für die Kurve 1 ergibt. Für kleine Rohrlängen zeigen sich jedoch merkliche Abweichungen.

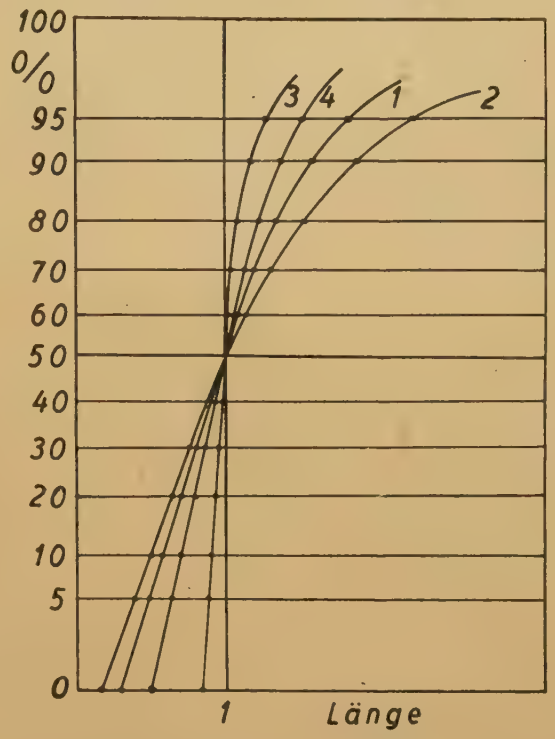


Abb. 9 Auftragung der Kurven in Abb. 8 im Arsitasystem, jedoch ohne Transformation der Rohrlänge

2. Zeitlicher Ablauf chemischer Vorgänge

Für den zeitlichen Ablauf chemischer Vorgänge sei ein Beispiel mit Sättigungserscheinungen gebracht.

In Abb. 10 ist der zeitliche Verlauf der thermischen Zersetzung fester Stoffe (Ml of gas at NTP) nach Untersuchungen von J. Vaughan und

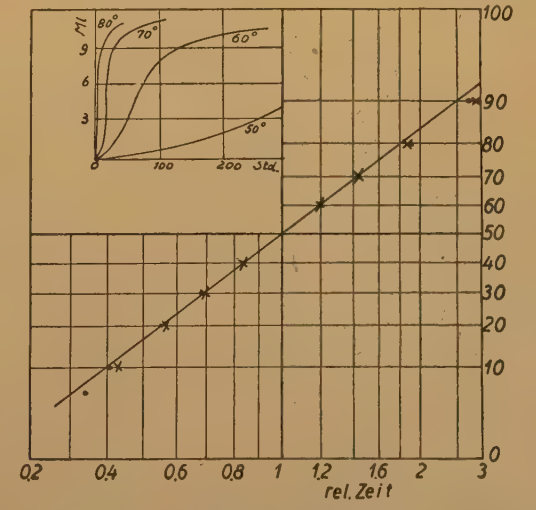


Abb. 10 Links oben: Thermische Zersetzung von festen Explosivstoffen bei verschiedenen Temperaturen (J. Vaughan u. L. Philips) Unten: Auftragung im Arsitasystem

[9]) Wicke, E.: Angew. Chem. B **1947**, 15.
[10]) Glueckauf, E. u. J. I. Coates: J chem. Soc. **1947**, 1315.

L. Philips[11]) bei verschiedenen Temperaturen gezeigt (links oben). Diese Kurven zeigen den S-Verlauf mit stark ausgeprägter Asymmetrie der beiden Äste. Die Zersetzung steigt ganz flach zunächst an, erreicht einen Wendepunkt und nähert sich nach Überschreitung des Halbwertes in sehr flachem Bogen einem oberen Sättigungswert. Mit steigender Temperatur werden diese Kurven immer mehr aufgerichtet. Sie können mehr oder weniger angenähert auf eine einzige Normalkurve durch Reduktion der Zeitachse zurückgeführt werden.

In Abb. 10 ist nun die Auftragung im Arsita-System gezeigt. Die einzelnen Punkte liegen mit guter Annäherung für die beiden Kurven 60° und 70° auf einer und derselben geraden Linie. Die Kurve für 50° ist nicht auswertbar, da sie nicht bis zum Halbwert der Zeit durchgeführt wurde, die Kurve für 80° wurde weggelassen, da hier die Ausmessung der sehr kleinen Zeiten zu unsicher geworden wäre.

Diese Kurven sind demnach durch die jeweilige Halbwertszeit zu kennzeichnen, ihre Steigung ist untereinander, bezogen auf den jeweiligen Halbwert gleich groß.

3. Chemische Vorgänge in Abhängigkeit von der Temperatur

Abschließend sei noch der Temperaturverlauf der hydrierten Verbindung Pyridin in Mol bei stöchiometrischer Zusammensetzung des Ausgangsgemisches für verschiedene Drucke aus Landolt-Börnstein entnommen. Abb. 11 rechts oben zeigt den Verlauf. Auch hier treten also S-förmige Kurven auf.

Würde man hier die gleiche Teilung der Arsitadarstellung wie in Abb. 10 wählen, so würden alle drei Kurven in eine einzige gerade Linie zusammenfallen. Es wurde daher ein wesentlich größerer Maßstab der Abszissenachse gewählt. Damit gelingt es, verhältnismäßig kleine Unterschiede in der Steigung der verschiedenen Geraden deutlich zu machen.

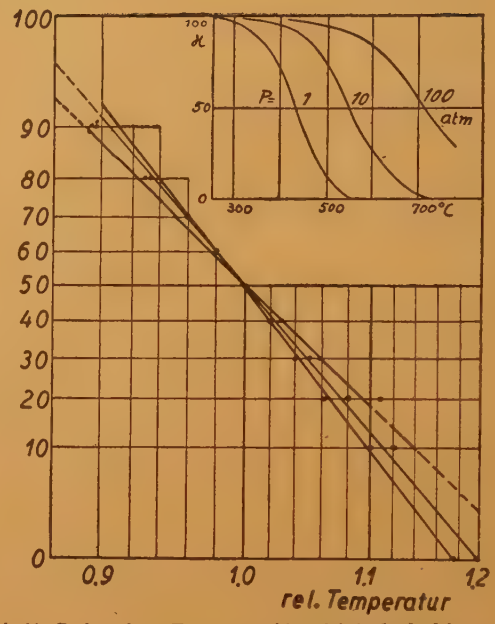


Abb. 11 Rechts oben: Temperaturabhängigkeit der hydrierten Verbindung Pyridin in Mol bei stöchiometrischer Zusammensetzung des Ausgangsgemischs unter verschiedenen Drucken (entnommen aus Landolt-Börnstein III E. B.)
Unten: Auftragung im Arsitasystem

Angemerkt sei noch, daß die Entnahme der Grenzwerte in der Nähe der Konzentration 0 bzw. 100 aus den nur in kleinem Maßstab zur Verfügung stehenden Abbildungen meist nicht mit der erforderlichen Genauigkeit möglich ist.

Diese Beispiele, die sich beliebig vermehren ließen, mögen hier zur Aufzeigung der praktischen Anwendungsmöglichkeiten der angularen Auffassung von Meßwerten und des Arsita-Koordinatensystems genügen.

[11]) Vaughan, J. u. L. Philips: J. chem. Soc. 1947, 1560.

Patent-Teil

Kolloidchemisch interessante Metalle und anorganische Metallverbindungen II*)

Von Bruno Waeser (Kollmar)

(Eingegangen am 15. 3. 1949)

I. Alkalimetalle

Über die modernen Probleme der Kalisalze und der Kaliindustrie hat D'Ans unlängst in einem zusammenfassenden Vortrag berichtet [Angew. Chem. 61, 30 (1949)]. Wenngleich das Schwergewicht und die technische Bedeutung der Kalisalze unstreitig auf dünge-chemischem Gebiet liegt, so sind doch auch die anderen Verwendungsgebiete wichtig genug, um hier kurz erwähnt zu werden. Das DRP 240452 schlägt vor, Kalium- oder Natriummetall für Herstellung von Legierungen des Zinns mit Kupfer und Eisen zu verwenden. Kaliumplumbit soll gemäß DRP 107239 zur Reinigung von Petroleum dienen. Das entsprechende Natriumsalz hat sich merkwürdigerweise nicht bewährt. Im Kan. P. 450100 wird die Herstellung einer Suspension von KOH in nicht-wässrigen Flüssigkeiten unter Schutz gestellt. Eine ganze Gruppe von Patenten bezieht sich auf die thermische Zersetzung von Alkalisalzen bei sehr hohen Temperaturen mit oder ohne Verwendung von Kohlensäure unter Entstehung von Ätz-

*) Vgl. Bericht I über Metalloide. Kolloid-Z. 113, 59 (1949).

alkalien oder Alkalikarbonaten und gasförmig entweichenden Säuren (FP 921584, 921604, 924362). Auf die Fabrikation von Alkalichloriten aus Chlordioxyd und Alkali beziehen sich die FP 892820, 921951, 922055, 923018.

Alkalifluoride, die neuerdings als Ausgangsmaterialien für Fluorerzeugung von großer Bedeutung geworden sind, werden bereits in den DRP 31112 und 33425 zur Trübung der Glasschmelzen für Milchglasanfertigung vorgeschlagen. Kaliseifen brauchen nicht notwendigerweise schmierig flüssig zu sein, sondern sie können auch in fester Form erhalten werden (DRP 248657, 262591). In sehr großer Zahl finden sich in der Literatur Vorschläge über Spezialseifen ähnlicher Art (z. B. Dän. P. 11344). Kaliwasserglasfarben bilden den Gegenstand des DRP 77883. Ein lasurblaues Kaliumultramarin hat Heumann durch Zusammenschmelzen von Silberultramarin und Kaliumchlorid erzielt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **1877**, 991 und **1879**, 783).

Wenn schon bei der Besprechung des Kaliums Beschränkung notwendig war, so gilt das noch mehr für das Natrium, indem Steinsalz und seine Anwendungen, Soda, Natronlauge, Borax, Wasserglas usw. nur ganz am Rande gestreift werden können.

Im DRP 270476 wird z. B. ein Zusatz von Kalziumsaccharat für Speisesalzverwendung empfohlen. Das weite Gebiet der Seifen sei hier lediglich kurz gestreift. Interessant ist, daß das DRP 27325 die Mitverwendung von Natriumkarbonat in sogenannten „neutralen Normalseifen" empfiehlt. Als Füllmittel für Seifen dient gemäß DRP 1247 Natriumphosphat, EP 3591 Natriumborosilikat, DRP 71180 Natriumwolframat und DRP 222891 eine eiweißhaltige Masse. Mit den Natriumperoxydwaschmitteln (z. B. DRP 74113, 190140, 219790, EP 30185) öffnet sich ein außerordentlich ausgedehnter Spezialzweig, zumal das Natriumperoxyd auch in Verbindung mit Lösungsmitteln (DRP 216998, 219042) oder mit Vaseline (FP 446009) als Zusatzmittel für Seifengrundmassen benutzt werden soll. Dem soeben geschilderten Gebiet verwandt ist dasjenige des Natriumperborats für Herstellung von Seifen, Waschmitteln, Mundwässern, Sauerstoffbädern, Zahnpulvern usw. Um Nachforschungen zu erleichtern, sei in dieser Beziehung wenigstens auswahlsweise auf die DRP 140335, 193559, 235050, 236881, 250331, 258393, 218102/3, 227907, AP 875415 verwiesen. Die Patentliteratur enthält weiter zahlreiche Hinweise auf Herstellung löslicher Stärke mit Hilfe dieser Mittel (z. B. DRP 164385, 199753) und auf die Benutzung von Borax in der Seifenindustrie direkt (DRP 199753).

Wasserglas wird in ausgedehntestem Umfang zur Herstellung von Anstrichfarben (DRP 160676 usw.), zum Brikettieren von Kohle (DRP 184225 usw.), zur Fabrikation von Düngemitteln (DRP 15028 usw.), zur Eierkonservierung (DRP 128501 usw.) sowie als Stellmittel für Emaillemassen vorgeschlagen. Das Natriumphosphat spielt bekanntlich bei den modernen Verfahren des Rostschutzes eine ausschlaggebende Rolle, auf die in sehr vielen Arbeiten und Patenten näher eingegangen wird (Angew. Chem. **1929**, 844). Nach Angaben in Chem. Trade Journ. **122**, 403 (1948), dient ein Natriumphosphoraluminat zur Papierleimung und zur Wasserreinigung, während nach AP 2434674 ein Alkalicarbonatphosphat-Doppelsalz zur Enthärtung von Wasser Anwendung finden kann.

Ein eigenartiges Verfahren wird in den DRP 170543 und 180499 beschrieben. Man will Kienöl durch Alkalilösung oder durch Natriummetall unter späterem Erwärmen mit alkoholischer Alkalilösung reinigen. Auch zum Nacharbeiten von klebrigem Kautschuk soll die Druckerhitzung mit Natriummetall und Xylol geeignet sein (FP 448974).

Während die Verbindungen des Lithiums in vorliegendem Zusammenhang nur geringe Bedeutung haben (vgl. DRP 231149 über Flußmittel beim Löten von Aluminium), gibt es eine ganze Anzahl von Patenten und sonstigen Veröffentlichungen über Ammoniumsalze. Schon frühzeitig hat man versucht, Ammonseifen herzustellen, um sich die reinigende Wirkung des gelösten Ammoniaks zunutze zu machen (DRP 34625, 43340, 72921, 113895, EP 3441, AP. 184512 usw.). Auch Salmiakterpentinseifen werden z. B. im DRP 82424 näher beschrieben.

Die Besprechung der Düngemittelindustrie liegt außerhalb des Rahmens dieser Arbeit. Es sei aber erwähnt, daß man neuerdings verstärkt daran denkt, Ammoniakwasser selbst als Düngemittel einzusetzen bzw. sogar flüssiges Ammoniak für solche Zwecke zu verwenden (Waeser, Stickstoffindustrie, 1924, S. 111; dgl. Luftstickstoffindustrie, 1932, S. 196; DRP 200305; Angew. Chemie **20**, 114. 1948). Hierbei spielen natürlich Adsorptionsreaktionen mit den Bodenkolloiden eine ausschlaggebende Rolle. Bei der großtechnischen Herstellung von Ammonsulfat

war es schon immer wichtig, das Salz in Form bestimmter Kristalle zu erhalten. So kann es nicht verwundern, daß darüber bis in die neueste Zeit hinein Patentvorschläge gemacht werden: FP 917528, 918146, EP 535974, 549641, Schweiz. P. 246981. Aus letzten Endes ähnlichen Gründen interessiert bei der Fabrikation von Ammonnitrat das Eindampfungsverfahren besonders (FP 922731/32). Über die Löslichkeit von Ammonnitrat in Isopropanol haben Thompson und Molstad gearbeitet [Ind. Engng. Chem. **37**, 1244 (1945)]. Aus verschiedenen Gründen ist ferner eine Beobachtung von Courty und Rougeot [C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **223**, 624 (1946)] darüber wichtig, daß Aktivkohle, die bei gewöhnlicher Temperatur trocknes Ammoniakgas adsorbiert hat, nach mehrstündigem Lagern Hydroxylamin enthält, das nach einigen Tagen in Ammonnitrit übergegangen ist.

II. Magnesium und Erdalkalimetalle

Gerade für eine kolloidchemische Betrachtung gibt es hinsichtlich des Magnesiums selbst dann noch viel Interessantes, wenn man von der Herstellung, von Legierungen und von der Keramik ganz absieht. Die heutige Lage auf dem Salzsäuremarkt kann z. B. in Westdeutschland durchaus dahin führen, daß die schon vor Jahrzehnten industriell eingeführt gewesene Fabrikation von Salzsäure durch Wärmespaltung von $MgCl_2$ mit Wasserdampf wieder zu Bedeutung kommt. Man hat neuerdings ferner gelernt, die Schwierigkeiten der stufenweisen Umsetzung von Magnesiumchlorid mit Ammoniak und Kohlensäure unter Bildung von Magnesia, Magnesiumkarbonat und Salmiak so weit zu meistern, daß eine solche Methode technisch ausgebeutet werden kann (vgl. z. B. Ann. Chemie [12] **1**, 277 · 1946 = Chem. Ztrlbl. 1947, I, 1068, sowie 1948, I, 905). Endlich gibt es über die Erzeugung von wasserfreiem Magnesiumchlorid aus dem wasserhaltigen Salz oder aus Magnesia und Chlor bis in die neueste Zeit hinein sehr viele Patente (z. B. EP 604338, FP 921623).

Der Aufarbeitung von Dolomit auf reine Magnesium- und Kalziumsalze werden wir später noch begegnen. Dagegen sei bereits an dieser Stelle erwähnt, daß das DRP 225472 den ersten Vorschlag enthält, feuerfeste Massen nicht aus natürlichem Magnesit, sondern aus gefällter Magnesia zu erzeugen. Über die Fabrikation von Kunststeinen oder Steinholz, der letzten Endes stets die Bildung von Magnesiumoxychlorid aus Magnesia und Magnesiumchlorid zugrunde liegt, gibt es seit mehr als 70 Jahren und beginnend mit dem DRP 5270 eine geradezu unendlich verzweigte Literatur. Sie erstreckt sich mit sehr vielen Patenten auf Rezepteinzelheiten, auf Füllstoffe und Farbzusätze oder dgl. Die neuere Entwicklung schließt an das DRP 70796 an, und schlägt Aktivkieselsäure als Gemengteil bzw. im EP 22415 Holzwolle als Trägerstoff vor, wenn es sich um Leichtbauelemente handelt. Weitere Verbesserungen beziehen sich auf Zusätze von Glimmer (DRP 263400), Aluminiumsulfat (ÖP Anm. 2737/10 und 437/11), Bleikarbonat (FP 453388), Gips oder Zement (DRP 146244 usw.), Bariumsulfat (DRP 173120) und Kreide (EP 935). Das Magnesiumchlorid selbst soll als Staubbindemittel (DRP 158244), in der Appretur und zum Leimen von Papiermasse dienen können.

Nach DRP 243807 wird eine Isoliermasse durch Brennen eines innigen Gemisches von Aluminium oder Magnesium mit Wasserglaslösung aufgebaut. Nach DRP 186280 verwendet man Magnesiumsilikat für Kunstmassen und als Füllmittel. Gemäß DRP 217257 und 231256 soll Aluminiumsulfat für Zwecke der Papierleimung mit dem billigeren Magnesiumsulfat gestreckt werden. Im DRP 235757 werden basische Magnesiumverbindungen in trocknenden Ölen für Seifen oder Malfarben empfohlen. Papierfüllmittel sind außer den bereits genannten auch Magnesiumbikarbonat (DRP 151385) oder Magnesiumhydroxyd (EP 5155). Magnesiumhydrosilikat ist für Erdölreinigung aber auch als Isoliermittel (AP 1049005) wichtig.

Talkum dient in ausgedehntem Maße als Streck- und Trägerstoff bzw. als Bestandteil von Schlichtemitteln oder Isoliermassen (DRP 267139). Die synthetische Herstellung von Asbest soll 1948 in Bitterfeld gelungen sein, doch sind nähere Einzelheiten über das Verfahren bisher nicht bekannt geworden. Asbest wird für die verschiedenartigsten Zwecke benutzt. Er dient z. B. in der chemischen Industrie als Träger für Kontaktstoffe, zum Filtrieren (DRP 63856 usw.) oder als Isoliermasse (ab DRP 6450). Glastafeln sollen durch Asbest versteift werden (DRP 110235/36). Eine harte plastische Masse besteht aus Asbest, Metallpulvern, Tannin und Leim (DRP 76240). Auf Kunststeinmassen (z. B. AP 969202) und Asbestzemente (DRP 198146) soll hier nicht eingegangen werden. Interessant ist das DRP 128253, in dem zuerst

das Imprägnieren von Asbestfasern durch Kieselsäureester vorgeschlagen wird. Nach DRP 206 626 löst man Asbest in Magnesiumchloridlauge zu einer gallertartigen Masse, mischt mit gebrannter Magnesia und preßt in Formen. Die Patentliteratur gibt ferner Vorschriften für einen Holzersatz aus Asbestpasten, Formalin, Alaun und Salmiak, für Gummistopfen mit Asbestfüllung, für Dekorationsgewebe aus Asbest, für Asbestporzellan, für Asbestkunstharze, für ebonitartige Massen aus Asbest, für Feueranzünder auf Asbestgrundlage, für feuerbeständiges Papier, für Asbestseifen und für eine legierungsähnliche Masse aus Asbest und Eisen.

Die lange gesuchte Glimmersynthese wird im FP 893 127 beschrieben. Sie erfolgt danach durch langsames Erstarren einer Schmelze aus Silikaten und Fluorsilikaten von Kalium, Magnesium und Aluminium in Tiegeln, die während der Schmelze bestimmte Mengen Kieselsäure abgeben. Das frühere AP 885 934 lehrt Sand, Bauxit und Magnesia im elektrischen Induktionsofen bei 30 bis 60 V und 1 500 bis 3 000 A zu verschmelzen und dann die Schmelze in Ätzkali einzutragen. Isoliermittel sollen aus Glimmer unter Zusatz von Magnesiumsulfatlösung (EP 8 780), von Talk (DRP 267 139), von Wasserglas (DRP 153 955) usw. erzielt werden. Zusammen mit Öl und Fett sind Glimmerschuppen als Schmiermittel vorgeschlagen worden (DRP 102 459). In weiteren Patenten werden elastisch bleibende Kitte aus Glimmer und Asphalt, hitzebeständige Gewebe mit Glimmerschutz und Hartgummimassen mit Glimmereinlage beschrieben.

Das sehr verzweigte Gebiet der Kalziumverbindungen, zu dem so wichtige Abschnitte wie Kalk, Mörtel, Zement, Gips, keramische Massen, Glas und Düngemittel gehören, kann am besten durch einen Überblick über einige interessante Beiträge bezüglich Aufarbeitung von Dolomit oder ähnlichen Verbindungen eingeleitet werden. In den FP 922 606 und 922 007 wird z. B. angegeben, den Dolomit soweit zu kalzinieren, daß die Hauptmenge des Magnesiumkarbonatanteiles als Mg 0 vorliegt. Durch Einleiten von Kohlensäure bis zu einem p_H-Wert von etwa 8 wird dann das Magnesiumkarbonat-Trihydrat gebildet, das sich durch Flotation abtrennen läßt. Nach den FP 924 487 und 925 158 unterwirft man den Dolomit einer systematischen Karbonisierung, die auch den Inhalt des FP 917 854 bildet, während sich das Schweiz. P. 246 664 auf das elektrische Brennen von Dolomit oder Magnesiumkarbonat bezieht.

Kalk selbst wird nicht allein zur Herstellung von Mörteln oder sonstigen Baustoffen benutzt, sondern dient auch gemäß sehr vielen Patentvorschlägen als Zusatzmittel für Mineralfarben (ab DRP 16 094), zum Ansetzen von Kalkleimen, als wirksamer Rostschutz, zur Kalkverseifung (DRP 685 usw.), zum Entfetten von Metallwaren (DRP 221 090) und endlich als Füllmittel für Papierbrei (DRP 258 866, 269 054). Das FP 922 137 betrifft die Dosierung von Kalk bei Herstellung bestimmter Kalkmilchansätze. Die Erzielung von Trockenkalkpulvern mit und ohne Zusatz von Alkohol ist Gegenstand der DRP 16 815 und 151 949. Die Entwicklung der Kalksandsteinfabrikation wird nachhaltig von vielen Patenten (z. B. DRP 120 339 usw.) beeinflußt, die sich in der Mehrzahl der Fälle auf die Beschleunigung des Härtevorganges durch Zusatz von Metallsulfaten (DRP 14 439 usw.), Kalziumsalzen (DRP 20 890), Aluminiumsilikaten (DRP 27 083) oder dgl. beziehen. Nicht minder zahlreich sind die Beiträge zur Steigerung der Wasserdichtigkeit mittels Teer, Asphalt oder Paraffin (DRP 22 276, 242 454), zur günstigen Beeinflussung der Frostbeständigkeit durch Wasserglas und Magnesiumsalze (DRP 111 680) und endlich zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegenüber Säuren durch Asphalt (DRP 181 644). In Schweden und USA sind neuerdings auch Leichtbaumassen auf Grundlage von Ölschiefer und Kalkstein entwickelt worden [Ceram. Age **49**, 305 (1947)].

Während auf Gips bereits in der ersten Arbeit dieser Reihe kurz eingegangen worden ist, sei hier auf einige Patente über Zubereitung, Färbung und Verwendung von Alabaster hingewiesen (z. B. DRP 16 798, 90 098, 196 466, 265 027). Die auf die eine oder die andere Weise z. B. durch Reduktion der Sulfate erzeugten Sulfide (FP 922 251) sind als Leuchtfarben, als Enthaarungsmittel (z. B. DRP 107 242, 196 617) und für Holzschutz (DRP 237 033) gleich bemerkenswert.

Hinsichtlich des Kalziumkarbids hat man neuerdings (Ind. Engng. Chem. **40**, 9; 7 A/9 A. 1948) den alten Vorschlag wiederaufgegriffen, ohne elektrischen Strom allein durch die Hitze einer Sauerstofflamme auszukommen. Das aus Karbid entwickelte Azetylen ist bekanntlich Muttersubstanz einer großen Reihe von Kunststoffen. Die ältere Patentliteratur erstreckt sich in der Haupt-

sache auf die Benutzung von Karbid in Patronenform zur Entwicklung von Azetylen für Lichterzeugung (z. B. DRP 107574, 108325, 126092 usw.). Durch Kohlenstoffschichten soll man Karbid vor Feuchtigkeit schützen können (DRP 263296, EP 20275). Die FP 52325/885104 versuchen solche Kohlenstoffschichten auch bei der Herstellung von Kalziumkarbid auszunutzen. Aus Kalziumkarbid entsteht durch Behandlung mit Stickstoff der bekannte Kalkstickstoff, ein wichtiges Düngemittel, auf dessen Entstaubung — durch Zusatz von Kolloiden (z. B. DRP 242522), Melasse (DRP 125260), Schwefelsäure, Salpetersäure, Magnesiumchlorid und Öl (DRP 231226) — sich eine Unzahl von Vorschlägen bezieht. Die neueste Entwicklung hat gezeigt, daß man dieses alte Problem außer durch Ölung insbesondere durch Körnung oder Perlung zu lösen vermag, ohne daß dabei Stickstoff verloren geht. Gemäß DRP 263622 sollen Aufschlämmungen von Kalkstickstoff als schützende Anstrichmasse Verwendung finden.

Kalziumchlorid, das lästige Abfallprodukt der Ammoniaksodafabriken, wird für präparative Zwecke und gleich dem entsprechenden Magnesiumsalz zur Staubbekämpfung und als Zusatz zu Anstrichmitteln (DRP 19217) benutzt. Auf Chlorkalk wurde bereits im Kapitel Chlor des ersten Berichtes verwiesen. Das FP 918163 hat die Herstellung eines basischen Kalziumchlorats zum Inhalt. Eine phosphorsaure Kalkmagnesia dient nach DRP 106031 als Sikkativ für Leinöl.

Anstelle von natürlichem Traß oder Tuffstein kann man, dem DRP 36000 zufolge, auch entsprechende Kunstmassen aus Sand, Soda und Kalk oder überhaupt ähnliche Kunststeine aus Bimssteinmehl herstellen (DRP 64361). Die Behandlung der Schlakkenchemie, die sowohl in Verbindung mit der Zementherstellung als auch mit der Baustoff-Fabrikation interessant ist, muß unterbleiben, weil sie allzu ausgedehnt ist (z. B. DRP 25982, 185534, 234505 usw.). Ähnliches gilt auch für die Schlickdüngung, obgleich auch hier nicht wenige Ausblicke auf die Kolloidchemie zur ausführlichen Darstellung reizen könnte.

Strontium und Barium dienen mit ihren entsprechenden Salzen nach alten Rezepten zur Färbung von Flammen und zu Feuerwerk.

Hinsichtlich einer bequemen Überführung von natürlichem Schwerspat in gefälltes Bariumsulfat, das sog. Blanc fixe, hatte der Referent bereits vor etwa 20 Jahren ein durch Zwischenbehandlung mit Soda gekennzeichnetes Verfahren angegeben, das jetzt gemäß AP 2440641 dazu dient, Bariumkarbonat durch entsprechende dreistündige Druckerhitzung darzustellen. Das gefällte Bariumsulfat wird für sehr viele technische Zwecke benutzt, z. B. mit Eiweiß zusammen für Metallkitte (DRP 86942), als Trübungsmittel für Milchglas (DRP 4991) und insbesondere als wertvoller weißer Farbstoff. Bariumperoxyd wird empfohlen, um Knochenfett zu bleichen (DRP 222669), Barium-Kupferthionat wird Streichholzzündmassen zugesetzt (DRP 105061), Ätzbaryt ist technisch u. a. als Lösungsmittel für Casein bekannt geworden. Bariumchlorid dient in Einzelfällen als Kontaktmasse in der organischen Chemie (FP 920104), und auch das aus Bariumsulfat oder Bariumkarbonat unter Zusatz von Alkalisalzen und Tonerde erschmolzene Barytporzellan hat sich ein bescheidenes Anwendungsgebiet erobert (DRP 72475).

Beryllium, durch Hochvakuumdestillation hergestellt, (Angew. Chemie **20**, 73, 1948) und nach modernen Methoden schon in kleinsten Mengen sicher nachweisbar (ebenda **60**, 129. 1948), spielt nur in der Legierungstechnik eine bedeutsame Rolle. Daneben finden sich Vorschläge, Beryll zur Herstellung von Unterglasurfarben bzw. von schnell erhärtenden Kunststeinen zu benutzen (DRP 174558).

III. Erdmetalle

Hinsichtlich des Aluminiums und seiner Verbindungen ist gleichfalls äußerste Kürze geboten. Schon über die Herstellung von Reintonerde nach den Verfahren von Bayer oder Pedersen liegen bis in die neueste Zeit viele Patente und Arbeiten vor, deren nähere Würdigung vom kolloidchemischen Standpunkt außerordentlich zweckentsprechend sein würde. Aus den erwähnten Gründen mag es aber genügen, lediglich auf die FP 892632, 924112, 899640/42 und AP 2440378, 2442137 aufmerksam zu machen. Bauxit ist ferner bekannter Bestandteil in Schmelzzementen und Kunststeinen oder wichtigen Kontaktmassen, nachdem er sich schon frühzeitig in den bekannten Clausöfen zur Schwefelherstellung zu bewähren vermochte. Die organisch-chemische Industrie kennt ihn heute als sehr wichtigen Dehydrogenierungskatalysator [z. B. Ind. Engng. Chem. **37**, 1148 (1945)]. Die Darstellung von reiner Tonerde aus natürlichen Tonen hat sich trotz vieler Bemühungen wegen der

apparativen Umständlichkeit bis heute großindustriell nicht durchsetzen können, obgleich z. B. die Sulfit-Sulfat-Methode noch unlängst empfehlend beschrieben wurde [Ind. Engng. Chem. **38**, 1181 (1946)].

Aluminiumoxyd und in anderer Beziehung Aluminiumchlorid sind für die moderne Entwicklung der organischen und speziell der Erdölindustrie so überaus kennzeichnend geworden, daß ihre Anwendung dem heutigen Bild vieler hierher gehörigen Industriezweige das Gepräge gibt. Unter Weglassen der nur theoretisch wichtigen Arbeiten sei hier wenigstens in gröbsten Umrissen ein Auszug der neuesten Patente dieser Gebiete gegeben. Mit Herstellung und Verwendung von aktivierter Tonerde beschäftigen sich u. a. die FP 917810, 918444, 919150, 927096, 927304, 922694, 923497/98, AP 2438694, 2440236, 2438450, 2449847. Die Benutzung von Bauxit wird z. B. im AP 2438838 näher beschrieben, während nachstehende Patente die Benutzung von Aluminiumchlorid betreffen: FP 919096, 918824, 918692, 927114, 917399, 893179.

Die Gewinnung von aktiven Aluminiumoxydgelen, z. B. aus amalgamiertem Aluminium oder überhaupt aus Aluminiumplatten, die sich, elektrisch kurz geschlossen, in reinstem Wasser befinden, kann naturgemäß nur in Sonderfällen in Betracht kommen, weil es unwirtschaftlich sein würde, zuerst aus Tonerde Aluminium und dann aus diesem wieder das Oxyd zu gewinnen. Immerhin ist auch im DRP 266820 vorgeschlagen worden, hartes Wasser unter Druck auf Aluminiumplatten aufschlagen zu lassen, um es weich zu machen. Bei dieser Gelegenheit mag erwähnt sein, daß Aluminiumanoden, in Natriumbikarbonatlösung oxydiert, dem Stromdurchgang großen Widerstand leisten, während dasselbe Metall als Kathode den Strom fast ungehindert durchläßt. Es gelingt auf diese Weise, Wechselstrom in Gleichstrom überzuführen.

Auf die elektrolytische Herstellung von Aluminium [Ang. Chemie **20**, 17 (1948)] und überhaupt auf die Aluminiummetallurgie oder die Legierungstechnik ist hier aus naheliegenden Gründen nicht einzugehen. Es wird jedoch nicht überraschen, zu hören, daß gerade in letzter Beziehung die Hochvakuumstechnik bedeutsam ist [Ang. Chem. **20**, 73 (1948)] und auch die Abscheidung von Aluminium aus Lösungen nur gelingt, wenn man dazu die Anlagerungsverbindungen von Aluminiumchlorid an Kohlenwasserstoffe benutzt [Angew. Chem. **59**, 240 (1947)].

Mit der Oberflächenveredlung von Aluminium und seinen Legierungen durch anodische Oxydation oder durch Eintauchen in eine Lösung von Soda und Natriumbichromat beschäftigen sich bis in die neueste Zeit hinein zahlreiche Patente und Arbeiten (DRP 248857, 272043; Schweiz. P. 245379, Kolloid-Z. **109**, 145. 1944; Helv. Chim. Acta **28**, 1416. 1945, ebenda **30**, 1204. 1947; Metal Finish. **44**, 423, 479. 1946). Während man im allgemeinen und im Apparatebau im besonderen die Berührung von Aluminium mit anderen Metallen streng vermeidet, sind die DRP 84298, 127464, 172921, AP 970755, 970852 Beispiele dafür, wie man durch Einhängen von Metallgegenständen, die sich in einem Sieb aus Aluminium oder Magnesium befinden, in Lösungen von Nickel- oder Kupfersalzen die Niederschlagung entsprechender Metallschichten auf den erwähnten Gegenständen zu bewirken sucht. Von der Berücksichtigung derjenigen Patente, die sich auf Aluminiumlote beziehen; (z. B. DRP 60187, 66398, 71136 usw.; Schwz. P. 248042, 249426) muß hier Abstand genommen werden. Interessant ist jedoch dabei, daß unter den vorgeschlagenen Flußmitteln auch Silberchlorid erwähnt wird. Auf die verschiedenen Verfahren der Ätzung von Aluminiumplatten oder Druckformen (DRP 247820), der Brünierung von Aluminium durch Kobaltsalzlösung oder dgl. (DRP 86610, 100889, 230982) oder des Aluminiumdruckes (DRP 72470) ist hier ebenso wenig zurückzukommen, wie auf die Patente über Emaillierung oder besondere Formgebung von Aluminium. Aluminiummetall soll nach DRP 69979 geeignet sein, die Erblindung von Milchglas zu verhüten. Aluminiumfolie dient mit besonders gutem Erfolg zur Wärmeisolierung bis etwa 600 Grad in Dicken von 0,01 bis 0,05 mm bei konzentrischen Schichten, die einen gegenseitigen Abstand von 1 bis 2,5 cm haben.

Wie bereits im Kapitel „Schwefel" des ersten Berichtes erwähnt wurde, ist die Erzeugung von Aluminiumsulfat zu einer großen Industrie geworden. Nachdem es gelungen ist, Aluminiumsulfat aus Reintonerde, Bauxit, Kaolin und Ton in hoher Reinheit herzustellen, ist gleichzeitig die Fabrikation von Alaun zur Bedeutungslosigkeit herabgesunken. Da die Farbenfabrikation und die Papierleimung besonders eisenarme Sulfate benötigen, spielt die Enteisenung der Sulfatrohlösungen eine entscheidende Rolle. Man verwendet in Einzelfällen noch immer das Ferrocyankalium, ist aber doch mehr zur

Benutzung von Bariumsulfid oder ähnlichen Zusatzmitteln übergegangen, weil hierbei keine so großen Verdünnungen notwendig sind. Es ist dem Referenten unbekannt, ob der interessante Vorschlag von Brintzinger und Benigni [Z. anorg. Chem. **254**, 285 (1947)] über die Ausfällung des Eisens aus den schwefelsauren Aufschlußlösungen mit betanaphthalinsaurem Natrium bereits Eingang in die Praxis gefunden hat. Bei der Wasserreinigung mit Hilfe von Aluminiumsulfat ist die Entstehung von Oxyd bzw. oxydischen Salzen für den Ausflockungseffekt maßgebend. Mit dem Hinweis auf die den Aufschluß von Bauxit betreffenden Ung. P. 129334 und 130857 mag diese kurze Betrachtung abgeschlossen sein. Die Entwässerung von Alaun führt bei etwa 400 Grad zu einem lockeren Pulver mit der scheinbaren Dichte 0,2. Will man ein kompakteres Produkt mit der Dichte 1 erzielen, dann genügt es, dem Schmelzbad nach AP 2441022 etwa 1—10% bereits entwässerten Alaun zuzugeben. Auf die mannigfachen Verwendungszwecke von Aluminiumsulfat oder Alaun ist nicht einzugehen (vgl. z. B. AP 896632, EP 20380, DRP 70232).

Trotz der sehr vielen Zusammenhänge mit den Industriezweigen der Schleifmittel, der synthetischen Edelsteine oder dgl. kann von der Besprechung der Aluminothermie hier leider keine Rede sein. Auch die sonstige interessante Benutzung der plastischen Tone [z. B. Angew. Chem. **60**, 237 (1948)] in der Keramik, in der Emailletechnik, als Zusatz zu Anstrichmitteln oder zur Herstellung von Teertonkitten kann hier aus ersichtlichen Gründen nicht berücksichtigt werden. Maßgebliche Patente über solche Methoden sind z. B. DRP 90697, 158496, 201404, 216212, 216753, 230251, 244307 und 253377. Mit einigen der soeben erwähnten Gebiete ist die Erzeugung und Verwendung von geschmolzener bzw. gefritteter Tonerde verwandt (DRP 213612), während die Fabrikation von Schmelzzementen, die man in diesem Zusammenhang auch betrachten könnte, auf Orte mit billiger Kraft beschränkt bleibt. Es läge dem Referenten sehr nahe, gerade auf diese Themen ausführlicher einzugehen, weil er im Jahre 1922/23 in Schweden an gewissen grundlegenden Versuchen teilgenommen hat. Sachlich ähnliches gilt auch für die wichtigen und interessanten Schmelzbasalte, auf deren Werkstoffverwendung der Referent in seinem „Handbuch der Schwefelsäurefabrikation", Bd. I, 1930, S. 469 bis 470, näher eingegangen ist.

Von einigen allgemeinen Patenten seien wenigstens die nachstehenden angeführt. Das DRP 231367 lehrt Kunststeine aus Hochofenschlacke usw. sowie Aluminiummetall herzustellen. Für das DRP 243807 ist kennzeichnend, daß die darin beschriebenen Isoliermassen aus Wasserglas und Aluminium gebrannt werden sollen. Selbst Schmiermittel sollen aus Ölen und Alaunlösungen (DRP 55950) oder Aluminiumpulver (OeP Anm. 1739/06) hergestellt werden. Im DRP 230251 findet sich frühzeitig der Vorschlag, Wachslösungen durch Tonerde zu entfärben, während sich das FP 390804 auf Leinölsikkative aus Aluminiumsalzen bezieht. Bolus bzw. Aluminiumsilikat ist wichtiger Bestandteil in Seifenansätzen, Pasten, Zahnzementen oder dgl. (DRP 196510, 199664, 230758 usw.). Das AP 2441534 beschreibt ein Schmirgelpulver aus kalziniertem Aluminiumsilikat. Es ist selbstverständlich, daß sich sehr viele Arbeiten auf Bimsstein (DRP 129294) erstrecken, der Farben zugesetzt werden soll (DRP 238859) oder für Seifen Verwendung findet (z. B. Belg. P. 233146). Im EP 1938 wird sogar eine geleeartige Reinigungsmasse aus Bimsstein, Wasserglas, Glyzerin und Seifen beschrieben. Gemäß DRP 151672 soll eine Angußmasse aus Kleister, Leim, Dextrin und Aluminiumsulfat das Ausblühen von Salzen auf Ziegelsteinen sicher verhüten. Rezepte für künstliche Elfenbeinmassen basieren häufig auf Anwendung von Ton, Kaolin oder Alaun (DRP 3008, 55246). Ein Maschinenschmieröl, das im DRP 4210 beschrieben wird, besteht aus Aluminiumsulfat mit Alkaliseife in 80 bis 90% hochsiedenden Kohlenwasserstoffen. Tonerdeseifen dienen häufig zum Verdicken von Ölen (DRP 72389). Kaolin ist nicht nur für die Fabrikation von Porzellan von hoher Bedeutung sondern auch als Füllstoff für viele Rezepturen wichtig. In dieses Kapitel gehören ferner außer Ultramarin die Zeolithe und Permutite, die einen unbedingt sicheren Platz in der Technik der Wasserreinigung einnehmen.

Die Bedeutung der Thorerde für die Glühlichtindustrie liegt außerhalb unseres Themas. Thorerde (oder Zirkonoxyd) wird, gemischt mit Borsäure, Borax usw., zu feuerfesten Körpern gebrannt (DRP 245869)*).

*) Über Verwendung von Th O_2 in Kontaktmassen vgl. den Bericht von A. Zwergal, S. 177, Kolloid-Z. **112**, 168 (1949).

Cer fällt in großen Mengen bei der technischen Verarbeitung von Monazit ab. Außer zur Herstellung von pyrophoren Legierungen ist es bemerkenswert, weil es Aluminiumlegierungen bereits in Mengen von 0,2% einen vollen Glockenton verleiht (DRP 246484). Cersalze sind hervorragende Gerbmittel, aber für diese Zwecke zu teuer. Auch als Leinölsikkative oder als Eintrübungsmittel für Emaille kommt Ceroxyd in Betracht (DRP 203773). Interessant ist, daß Cerisulfatlösungen schon innerhalb von ein bis zwei Stunden bei 50 bis 60 Grad Blut völlig zu entfärben vermögen. Blitzlichtmischungen enthalten Thoriumnitrat (DRP 158215) bzw. Thorium- und Cersulfat (DRP 225917). Wertvolle Anstrichmassen für Metalle werden nach DRP 93854 aus den Superoxyden der seltenen Erden und Leinölfirnis aufgebaut. Salze der seltenen Erden dienen ferner zum Entfärben von Glas (DRP 103441) und als Erdfarbe (DRP 117665). Im AP 2434146 bis 2434199 werden optische Gläser mit Zusatz von Oxyden der seltenen Erden empfohlen.

Indium findet sich in Harzer Erzen, in USA usw. in immerhin so großen Mengen, daß man seiner Verwendung für Herstellung von pharmakologisch wertvollen Verbindungen, als Thermometerfüllung, als galvanischer Überzug auf anderen Metallen und als Legierungsbestandteil für Werkzeugstähle immerhin größere Aufmerksamkeit schenken sollte (Angew. Chem. **60,** 68, 1949).

Thallium ist als Nebenprodukt mancher Schwefelsäurefabriken verhältnismäßig leicht zugänglich. Seine Bedeutung für die Technik künstlicher Edelsteine usw. oder für die Gewinnung gelber Erdfarben ist dennoch nur beschränkt.

IV. Zink, Cadmium und Quecksilber

Selbst über so altbekannte Gebiete wie Zinksulfidabröstung liegen einige neue Beiträge hinsichtlich Spezialfragen vor (AP 2435340). In der Reindarstellung des Metalles spielt nicht nur die Elektrolyse, sondern auch die Hochvakuumdestillation [Angew. Chem. **20,** 73 (1948)] eine entscheidende Rolle. Auch an die technische Verwirklichung der Umsetzung von Zinkblende mit Kalziumkarbid ist neuerdings wieder gedacht worden [C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **223,** 181 (1946); Chem. Ztrbl. **1947,** II, 971; **1948,** I, 517]. Das Sheradisieren von Zink beruht bekanntlich auf Einbettung von Eisen in Zinkstaub unter Zusatz von 3% Holzkohle und Erhitzung auf 260 bis 317 Grad ohne Luftzutritt (DRP 205902). Das Cowper-Verfahren arbeitet statt dessen mit Zinkdampf und ist schon 1908 auf das Bedecken von Porzellan oder dgl. mit Zinkschichten in einer Wasserstoffatmosphäre ausgedehnt worden. Von dem Mattieren von Zinkplatten ist bereits im DRP 270878 die Rede. Zinkstaub oder Zinkoxyd kann im Gemisch mit Formaldehyd dazu dienen, Ölsäure in feste Fettsäuren zu verwandeln (DRP 172690). Zinkoxyd verleiht Kalksandsteinen höhere Festigkeit (DRP 151377) und wird im Gemisch mit Bleisalzen oder dgl. vorgeschlagen, um Zelluloid unverbrennlich zu machen (DRP 17026). Es wird neuerdings auch in der organischen Synthese als Katalysator für Dehydrierung benutzt (FP 917396). Zinkoxyd ist ferner als Zusatz zu Wasserglaskitten, zu Kautschukmassen und zu Schiffsbodenfarben (DRP 88366) beachtenswert. Neben Zinksuperoxyd dient es zur Zubereitung von ärztlichen Seifen, von Salben, Pudern und Schminken (z. B. DRP 157737).

Zinkchlorid bildet in äußerster Feinverteilung (als Aerosol) dichte Nebel. Es ist ferner zum Ansetzen von galvanischen Verzinkungsbädern und für die Destillation von Mineralölen wichtig und hat neuerdings auch in der organischen Chemie als Kondensationsmittel (FP 919096) bzw. für Fabrikation von Aktivkohle technisch erhebliche Bedeutung erlangen können. Interessant ist eine Zinkviskose (Kunststoffe **1912,** 201, 223) aus trockner Zellulose mit Zinkoxyd in 26-grädiger Natronlauge und Schwefelkohlenstoff. Das Gebiet der Zinkfarben der verschiedensten Art ist derart ausgedehnt und spezialisiert, daß ein Hinweis genügen muß. Über Zinksulfid als Leuchtfarbe liegen verschiedentlich Beiträge vor [z. B. Angew. Chemie **61,** 35 (1949)]. Zinksulfat soll im Gemisch mit Kalk einen schnelltrocknenden Firnis aus Petroleum und Harz liefern (DRP 92142). Flüssigbleibende Anstrichmassen werden gemäß DRP 166563 aus Kolophonium, Wollfett und Zinkoxyd erzielt. Im AP 842010 wird angegeben, völlig neutrale Seifen durch Zusatz von soviel Zinksalz zu erzeugen, daß dessen Menge zur Bindung des freien Alkalis ausreicht. Zinkphosphat ist eine wichtige Chemikalie für den Rostschutz (Ind. Engng. Chem. **38,** 1222. 1946). In Form von Zementen findet man es auch in der Zahnheilkunde. Zweck des DRP 228513 ist der Einsatz von Natriumzinkatlösung gegen Hausschwamm, wie denn überhaupt Zinksalze zur Bekämpfung von Schädlingen interessanter zu werden beginnen.

Eine galvanisch kurz geschlossene Kette dient nach DRP 271548 zur Reinigung von Metallgegenständen, die in einer Lösung von Soda gegen Zinkstreifen geschaltet werden. Ein Vorläufer der Pulvermetallurgie ist in dem Vorschlag des DRP 164639 über selbstschmierende Lager aus Zinkpulver und Schmiermitteln zu erblicken.

Cadmium ist als Amalgam, als Legierungsbestandteil für Edelmetalle und in Form seines Sulfides als Farbstoff interessant. Im DRP 66937 wird eine federnde Legierung aus Aluminium und Cadmium beschrieben. Cadmiumchlorid dient als Zusatz zu galvanischen Verzinnungsbädern (DRP 205051).

Das Schwergewicht der Quecksilberchemie liegt auf den Gebieten der Pharmazie, der Schädlingsbekämpfung, der Amalgame, der Galvanotechnik und der Farbstoffe. An dieser Stelle interessiert die Herstellung von Zinnober auf nassem Wege aus Quecksilber und Schwefelblumen in Schwefelleberlösung (DRP 263472), die auch elektrolytisch erfolgen kann. Die Industrie der Quecksilberspiegel (DRP 178520, 186830—31) und der Quecksilberseifen (DRP 49119) sei hier lediglich gestreift.

V. Kupfer, Silber und Gold

Auch bezüglich des Kupfers müssen wir uns insofern einer klugen Beschränkung befleißigen, als die Galvanotechnik, die Metallurgie, die Legierungskunde, die Erzeugung von Kupferfarben und die Industrie der Schädlingsbekämpfungsmittel lediglich erwähnt sein mögen [vgl. Angew. Chemie **19**, 61 (1947)]. Auf die Härtung von Kupfer bezieht sich das DRP 33102, das mit Chrom arbeitet, und das AP 896632, welches nach Aufstreuen von Arsenik mittels Alaun härtet. Das DRP 140973 verwendet zur Erreichung des gleichen Zieles Schwefelpulver und heiße Bäder aus Kupfervitriollösung, während im Gegensatz dazu die Vorschrift des DRP 172139 Kupfersulfat und später Schwefelpulver in das geschmolzene Metall einrühren will (vgl. auch AP 1023642 und 1041297). Im DRP 41984 wird angegeben, Kupfer durch Oberflächenschichten aus Kupferrhodanid zu schützen. Kupferkatalysatoren sind in FP 927327 beschrieben.

Kupferrubingläser enthalten etwa 0,9% Oxydul (DRP 46569, 88441). Kupferdruck, Kupferbeizen und der Holzschutz mittels Kupfersalzen bzw. die Herstellung von Schiffsbodenfarben mit Hilfe von Kupfersalzen können hier als Sonderzweige nicht berücksichtigt werden. Ein sehr ausgedehntes Patent- und sonstiges Schrifttum bezieht sich auf das Kupferoxydammoniak-Verfahren der Kunstseideindustrie. Nicht nur die Vorbereitung des Zellstoffes durch Behandlung mit Chlor (DRP 111313, FP 286925, 286692), mit Ätzalkali (FP 345687) oder Ozon (DRP 187263) spielt patentrechtlich eine bemerkenswerte Rolle, sondern natürlich auch die Herstellung der Kupferlösung (DRP 185294, 269787), der Zelluloselösung bzw. der Fällbäder. Die Wiedergewinnung von Kupfer aus den ausgebrauchten Bädern soll durch Zellulosefasern möglich sein (DRP 184150). In der Photographie werden Kupferpräparate zur Verstärkung sowie zur Tonung benutzt (DRP 201168, 222901). Feinverteiltes Kupfer dient in der Technik hie und da zum Entschwefeln von Petroleumdämpfen. Kupfersalze können schließlich, dem DRP 70698 zufolge, auch zum Färben von Gemüsekonserven benutzt werden.

Für Silber steht die Metallurgie, die Blattmetallfabrikation, die Legierungstechnik, die Galvanotechnik und die photographische Industrie [Angew. Chem. **60**, 36 (1948)] im Vordergrund. Silberchloridrückstände lassen sich mittels alkalischer Formaldehydlösung auf Silber verarbeiten (DRP 102003). Die Technik der Silberspiegel-Fabrikation bildet den Gegenstand der DRP 82818, 199115, 199503 usw. Auch von Silberultramarin, Silberglas und Silberlasuren (DRP 44949) ist häufig die Rede. Keramische Erzeugnisse lassen sich durch Silberfluoridlösung metallisieren (DRP 253598). Silberpapier der verschiedensten Art wird z. B. nach DRP 51643, 128075, 218938, 248811 usw. gewonnen. Die Silberschlacke der Silberhütten soll gemäß DRP 3410 mit Leinölfirnis und Kreosotöl zu wetterfesten Anstrichfarben verarbeitet werden. Auch die Seifenindustrie macht gelegentlich vom Zusatz von Silbernitrat Gebrauch, das dabei in kolloides Silber übergeht (DRP 228139, 242776). Silberphosphat ist Bestandteil von Kopierpapieren (EP 13032), während Silbernitrat für Salben, gegen Hautverbrennungen und sogar als Haarfärbemittel verwendet werden soll. Zahnzemente und -Amalgane sind allgemein bekannt (DRP 261464). Schon im Jahre 1897 hat man im übrigen festgestellt, daß Silbersalze an fäulniswidriger Kraft Quecksilberverbindungen noch übertreffen.

Bezüglich des Goldes gelten hinsichtlich der Metallurgie, der Legierungstechnik [Angew. Chem. **20**, 72 (1948)]*), der Herstellung

*) Waeser, Handb. d. Schwefelsäurefabrikation (Berlin 1930), Bd. I, 568—9; II, 1289, 1292.

von Blattgold bzw. Goldbronze und der Benutzung von Goldschlägerhaut die Vorbemerkungen im Abschnitt „Silber". Von Interesse ist die Angabe im AP 884705, wonach sich die Metalle der Goldgruppe in Mono- oder Polynitrosulfosäuren unter Zusatz von etwas Kochsalz lösen lassen. Die Vorschriften über den Goldpurpur und die Fabrikation von Goldmosaik bzw. Goldrubingläsern (DRP 138281), die gerade vom kolloidchemischen Standpunkt besonders bemerkenswert sind, werden als bekannt vorausgesetzt. Die Vergoldung von gläsernen oder keramischen Gegenständen ist z. B. unter Verwendung von Goldchlorid möglich (EP 12014, DRP 147562, 150442, 178523). Hinsichtlich der Porzellanvergoldung durch Poliergold speziell (DRP 109496, 211827; 29566, 23451) ist die Herstellung geeigneter Lösungen natürlich besonders wichtig, die u. a. den Inhalt der DRP 44044, 78725 und 106681 bilden. Goldpapier (Golddruck, Goldtapeten usw.) lassen sich z. B. nach DRP 51643 usw. erzielen. Die Goldtonung photographischer Bilder wird vielfach beschrieben (DRP 144555).

VI. Zinn, Blei und Wismut

Die Bedeutung des Zinns für Herstellung von Metallüberzügen oder Stanniol steht außer Frage. Zinnverbindungen spielen z. B. in der Emailletechnik eine sehr wichtige Rolle. Die Gewinnung von Zinn aus seinen Erzen wird neuerdings im AP 2434283 näher beschrieben, während sich das AP 2436868 auf die Gewinnung von Zinn aus Zinnchlorid bezieht. Dieses letztere bildet sich bekanntlich bei der technischen Entzinnung von Weißblech. Von Zinnlegierungen ist hier nicht zu sprechen. Auf galvanotechnisch brauchbare Verzinnungsbäder wird im DRP 16258 hingewiesen. Das DRP 206566 gibt an, Zinngefäße für Aufbewahrung von Wasserstoffsuperoxyd zu benutzen, da Zinn unter diesen Verhältnissen katalytisch indifferent ist.

Trotz aller Versuche, Blei als Baustoff für chemische Apparaturen durch andere Materialien zu ersetzen, hat es seinen Platz ziemlich unbestritten behaupten können. Bleirohre, Bleiauskleidungen und Verbleiungen (z. B. DRP 198288) sind noch immer kennzeichnende Bestandteile unserer Fabrikausrüstungen. Mennige und Bleiweiß (DRP 44003, 50134, 81008 usw.) sind als Anstrichfarben altbekannt. Auch von der Bedeutung der Bleiverbindungen in der Legierungstechnik, bei der Fabrikation von Schädlingsbekämpfungsmitteln, von Schiffsbodenfarben oder von Bleigläsern und Bleiglasuren ist es überflüssig, an dieser Stelle zu sprechen. Bleiglätte-Glyzerinkitte und Kalziumplumbat sind für viele Verwendungszwecke bekannt geworden. Bleioxyd oder andere Bleiverbindungen dienen auch als Zusatzmittel zu Kautschuk (DRP 3552). Die Güte von photographischen Kopierpapieren kann durch Zusatz von Bleisalzen zur Silberchloridemulsion gesteigert werden (DRP 176323). Im Gemisch mit Glyzerin kann Bleiglätte auch zur Erhöhung der Wetterfestigkeit von Asphalten dienen (DRP 144520).

Wismutmetall, aus der Legierungstechnik bekannt, spielt in Form seiner Salze in der pharmazeutischen Industrie (z. B. als Subnitrat) eine Rolle. Im übrigen macht man von Wismutverbindungen, soweit sie hier interessieren, bei Herstellung von Schminken, Lüsterfarben, Cremes und Salben in gewissem Umfange Gebrauch. Auch Wismutseifen werden zu medizinischer Verwendung beschrieben. Schließlich sei erwähnt, daß Wismutoxyd ein bestimmender Bestandteil von Eisenoxydkontaktmassen zur Ammoniakoxydation ist.

VII. Vanadin, Niobium, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran

Die größte Bedeutung des Vanadins liegt unbestritten in seiner metallurgischen Verwendung. In vorliegendem Zusammenhang ist in erster Linie die Benutzung von Vanadinpentoxyd als Katalysator für die Schwefelsäureindustrie oder für die Herstellung von Anthrachinon bzw. Phtalsäure-Anhydrid von höchstem Interesse, die bis in die jüngste Zeit hinein die Patentliteratur stark beschäftigte (z. B. AP 23001/2341339, 2438369). Vanadinsalze färben Leder schwarzgrün (DRP 13185) und sind auch zur Herstellung von Tinten (DRP 105735) sowie als Ersatz für Goldbronze vorgeschlagen worden.

Bezüglich des Niobiums ist bemerkenswert, daß es bereits in Mengen von 0,5 bis 0,9% Werkstoffen eine erhöhte Korrosionsfestigkeit verleiht [Angew. Chem. **20**, 299 (1948)]. Gleich dem Niobium wird auch Tantal zur Herstellung von Spinndüsen in der Kunstseidenindustrie bzw. für sich beim Gleichrichterbau benutzt. Als Platinersatz schon 1912 empfohlen, zeichnet sich Tantal durch außerordentlich große chemische Widerstandsfähigkeit aus und begegnet uns neben Chrom, Wolfram, Zirkon, Nickel, Kobalt usw. auch in der Technik der Hartmetalle. Das DRP 171652 setzt sich zum Ziel, Tantal

selbst durch Zusatz von Silizium, Aluminium, Zinn oder dgl. sowie organischen Substanzen zu härten.

Chromfarbstoffe, deren Fabrikation vielfach auf Geheimrezepten beruht und die in manchen Fällen auch elektrolytisch zu bewerkstelligen ist, bilden u. a. den Inhalt der DRP 140135, 146851, 230826, FP 80043, 429895. Dem Spezialzweig der Chromgerberei, die, beginnend mit dem DRP 91822, in sehr vielen weiteren Patenten verankert ist, kann hier kein Raum gegeben werden. Im FP 927439 wird ein Verfahren angegeben, um die Chromsalze aus Lederabfällen wiederzugewinnen. Ein ähnlich umfangreiches Gebiet ist dasjenige der lichtempfindlichen Chromgelatinen und Chromleime, auf die sich die DRP 10676, 82167, 91706, 102848, 202131, 242466 usw. sowie die Oe P Anm. 5557/06, 4737/07 beziehen. Chromverbindungen finden ferner bei der Fabrikation von Glas, Glasuren und Schleifmitteln bekannte Verwendung. Chromate sind wichtige Rostschutzmittel, während Chromit bzw. Chromerz zum Aufbau von feuerfesten Steinen Verwendung findet (DRP 154750, 158268, 159469).

Das FP 451719 über die Herstellung eines Rostschutzmittels aus Chromylchlorid und Leinöl leitet, wenn wir so wollen, zu den wichtigen Verfahren der Verchromung unedlerer Metalle über, die von außerordentlicher Bedeutung geworden ist (DRP 221472, 225769 usw.). Außerdem ist Chrom ein ausschlaggebend wichtiger Bestandteil der modernen Edelstähle.

Für das Molybdän [Ann. Chemie [12] **1**, 446 (1946)] sind in vorliegendem Zusammenhang nur wenige Patente kennzeichnend. Die DRP 69410 und 167122 erstrecken sich auf Farbstoffe aus Ammoniummolybdat. Das DRP 264299 schildert die Herstellung von Zahnfüllmassen mit Hilfe von Salzen der Molybdänsäure. Gemäß DRP 105197, 123208 und 171581 sollen diese Salze auch zur Unschädlichmachung des im Tabakrauch enthaltenen Nikotins dienen können. Schließlich sind Molybdänsalze auch für Unterglasuren und zur Lederfärbung vorgeschlagen worden.

Wie Molybdän hat auch Wolfram für die Metallurgie und den Aufbau von Hartmetallen erhöhte Bedeutung. Außerdem ist es wichtig für die neuzeitliche Entwicklung der Glühlampenindustrie; bei der Herstellung der gepreßten Fäden aus Wolframpulver spielen kolloidchemische Vorgänge eine entscheidende Rolle. Salze der Wolframsäure wurden als Bronzeersatz schon von Wöhler (Poggend. Ann. **2**, 350) empfohlen. Auch in der Erzeugung von Erdfarben hat man z. T. auf Wolframverbindungen zurückgegriffen (DRP 91605), die u. a. für Lederfärberei und in Verbindung mit Schwefel zur Tonung von Photos Verwendung finden sollen (EP 22218).

Im Gegensatz zur heutigen weltpolitischen Bedeutung des Urans bietet es für uns nur wenig Interessantes. Erwähnt seien Urangelbfarben, Urangläser, photographische Uranverstärker (DRP 255837), Scharffeuerfarben mit Urannitrat (Angew. Chem. **1888**, 572) und Trockenkopiertinten (Seifensieder-Ztg. **1911**, 682). Die Oe. P. Anm. 1229/09 will sogar Uranpecherz für Fabrikation von Zündholzmassen verwenden.

VIII. Mangan, Eisen, Nickel und Kobalt

Da hier die vielseitigen Verwendungszwecke von Mangan in der Metallurgie nicht besprochen werden können, steht im wesentlichen Manganperoxyd oder Braunstein im Mittelpunkt unserer Darstellung. Seine Anwendung in der Glasindustrie ist genau so bekannt, wie die Wirkung als Sikkativ für Öle, zur Entfärbung und zum Polieren von Gläsern sowie als Katalysator. In frisch gefällter Form oxydiert es mit Hilfe von Luftsauerstoff Ammoniakwasser zu Nitriten und Nitraten oder Alkoholdämpfe zu Aldehyd. Nach dem DRP 80491 kann es anodisch als fester Schutzüberzug auf Eisen niedergeschlagen werden. Durch Reduktionsröstung geht es bei 800 bis 1250 Grad gemäß EP 26867—68 in ein Gemisch niedrigerer Oxyde über, die zusammen mit sonstigen Düngemitteln als Spurenelementträger gebraucht werden sollen. Kaliumpermanganat ist nicht nur bekanntes Antiseptikum, sondern auch Abschwächer in der Phototechnik (DRP 180947/8, 201588), Ölbleichmittel (AP 306324, 316663) bzw. Entfärbungsmittel für Bluteiweiß (DRP 114412) und dient auch als Hilfsmittel bei der Fabrikation löslicher Stärke (DRP 156148). Mit Kalziumpermanganat kann Trinkwasser steril gemacht werden (FP 450581). Manganborat (DRP 88616) ist besonders wirksam als Sikkativ, und Mangansilikat entfärbt Erdwachs oder dgl. kräftig.

Es ist selbstverständlich, daß für Eisen die Metallurgie und die Legierungstechnik im Vordergrund stehen müssen; ohne hier auf Einzelheiten auch nur andeutungsweise zurückkommen zu wollen, sei erwähnt, daß das Elektrolyteisen bei geeigneter Erzeugung weich und elastisch ist und die prak-

tisch wichtige Hysteresis zeigt. Die Rostschutzverfahren nehmen in der wissenschaftlichen und in der Patentliteratur einen ebenso breiten Raum ein, wie das Verhalten des technischen Eisens als Werkstoff [z. B. Angew. Chem. **20,** 125 (1947)]. Wegen der innigen Verknüpfung mit der Schwefelsäureindustrie mag angeführt sein, daß die selektive Trennflotation des Pyrits und Arsenopyrits nach einer Sauerstoffvorbehandlung von 6—12 Stunden gelingt [C. R. Doklady Acad. USSR **52,** 55 (1946)]. Über die Abbaureaktionen von Schwefelkies beim Erhitzen haben Schwab und Philinis in Z. anorg. Chem. **253** (1945), 71, einen wichtigen Beitrag beigesteuert. — Beim Erhitzen von Eisen in einer Ammoniakatmosphäre bildet sich eine rostschützende Nitridschicht (DRP 245070, 271568). Es mag schließlich auf die sehr große Bedeutung der aktivierten Eisenkontakte für die Ammoniaksynthese bzw. auf die entsprechende Verwendung des Eisenoxyds zur Oxydation von Schwefeldioxyd oder Ammoniak hingewiesen sein.

Eisenrot ist Poliermittel und, gleich vielen anderen Eisenverbindungen, wertvolle Mineralfarbe. Eisenglasuren, Eisenpulver, Eisensalze als Lederfärbemittel (DRP 265914), photographische Eisenverstärker, Eisentinten, Stahlbäder, Eisenpauspapiere, Eisendruck und Eisenpräparate der Pharmazie oder der Nahrungsmittelindustrie (DRP 157307, 204488, 261305) sind so bekannt, daß hier ein kurzer Hinweis genügen muß. Die Herstellung von Anoden aus geschmolzenem Eisenoxyduloxyd oder Magnetit hat die Entwicklung der Chlorelektrolyse nachhaltig gefördert. Eisenvitriol ist eines der bekanntesten Mittel gegen Unkräuter, und die Aufarbeitung der Eisenbeizwässer hat die Technik bis zur erfolgreichen Lösung lange beschäftigt. In den DRP 40024 und 183977 werden Kunststeine unter Zusatz von Eisenerz bzw. Eisen beschrieben. Das DRP 235381 hat die Erzeugung von Azetylzelluloselacken mit Eisenpulvereinlage zum Ziele. Selbst Schmiermittel sollen, wenn wir den DRP 50428, 55962 und 102459 Glauben schenken wollen, unter Zusatz von Eisenverbindungen oder Eisenpulver aufgebaut werden. Frisch gefälltes Eisenkarbonat soll Milch konservieren können (DRP 201225). Von Eisenchloridwatte, die bekanntlich blutstillend wirkt, ist in vielen sonstigen Patenten (DRP 145727) die Rede.

Nach verschiedenen Vorschriften hergestellt, ist Nickel ein bekannter Katalysator für Hydrierungen (DRP 141029, 260009). In ausgedehntem Umfange dient es zum Überziehen anderer Metalle und zur Herstellung hochwertiger Legierungen und Stähle. Eine Plattierung soll sich nicht allein durch Aufwalzen von Nickelblechen auf den Grundkörper sondern auch mit Hilfe von Nickelkohlenoxyd bewirken lassen. Nach DRP 108595 dient Nickeloxydulhydrat zum Glasentfärben und nach DRP 70698 Nickelsulfat zum Färben von Gemüsekonserven.

Kobalt ist wichtiger Bestandteil von Schnelldrehstählen, Hartmetallen und von Kontakten zum Beispiel für die Fischer-Tropsch-Synthese. Kobaltsikkative sind für Leinölhärtung beliebt, andere Kobaltverbindungen spielen als Farben und in der Glastechnik bzw. Keramik eine Rolle. Auch die Photographie kennt Tonbäder, die Kobaltsalze enthalten. Das EP 457884 schildert die Herstellung unempfindlicher Waschblaue mit Hilfe von Kobaltsalzen, Kobaltfluorid wird in Ind. Engng. Chem. **39,** 329 (1947) als Fluorierungsmittel vorgeschlagen.

IX. Platin und Platinmetalle

Im Rahmen dieser Arbeit gebührt der Anwendung des Platins als Katalysator für Hydrierung und Oxydation der erste Platz. Der Referent darf dabei auf seine Arbeiten über die Verwendung solcher Katalysatoren in der Industrie der Schwefelsäure und der Salpetersäure Bezug nehmen. Es ist interessant, daß trotz des Überwiegens des Vanadinverfahrens auf dem Gebiete der Oxydation von Schwefeldioxyd auch die Bearbeitung geeigneter Platinkontaktmassen noch immer patentrechtlich eine nicht unbedeutende Rolle spielt (FP 921021; 920107, 925280—81). Hydrierungskatalysatoren auf Basis Platin werden schon im AP 1023753, EP 20329 und FP 434927 behandelt. Bei der Ammoniakverbrennung zu Stickoxyden verflüchtigen sich stets sehr geringe Platinmengen, die durch Filtration über keramische Röhrchen mit poröser Goldschicht zurückgehalten werden sollen (FP 892074). Gegenüber dem vorstehend Berichteten sind die sonstigen Anwendungsgebiete für Platinverbindungen, soweit sie überhaupt in unseren Zusammenhang passen, von geringerer Bedeutung (z. B. Verplatinieren, Platinlegierungen, Platinsalze in der Photographie und Platindruck).

Das soeben Gesagte gilt in übertragenem Sinne auch für Palladium. Seine Bedeutung als Hydrierungskatalysator steht seit langer

Zeit fest (DRP 230724, 236488, FP 918907). Palladiumlegierungen bilden z. B. den Gegenstand des DRP 38445, während Tonbäder aus Palladium- oder Iridiumsalzen mit den DRP 226293—94 unter Schutz gestellt werden.

Den Platinnetzen der Ammoniakoxydation werden zur Erhöhung der mechanischen Haltbarkeit nicht selten gewisse Mengen Iridium zugegeben (Waeser, Luftstickstoffindustrie, **1932,** S. 368). Iridium-Porzellanfarben haben nur eingeschränktes Interesse.

Rhodium ist als Bestandteil von Platinkontakten der Ammoniakoxydation wichtig geworden, weil es die Verbrennungsausbeute erhöht (Waeser, Luftstickstoffindustrie, **1932,** S. 368—69). Die Versuche des Referenten, auch Osmium für solche Zwecke einzuführen, sind letzten Endes gescheitert, obgleich sich die befürchtete Verflüchtigung dieses Metalls in engen Grenzen halten ließ. Osmiumtetroxyd ist als Sauerstoffüberträger in Lösungen schon durch eine Veröffentlichung in Ber. Dtsch. Chem. Ges. **1912,** 3329, bekannt geworden.

Berichtigung

Auflichtmikroskopische Messungen der Anisotropie-Parameter zur quantitativen Erfassung der Dicke des Plasmalemmas roter Blutzellen
Von H. H. Pfeiffer – Kolloid-Z. **113,** 6 (1949)

In Tabelle I, letzte Spalte, sind die mμ-Werte alle 100mal so klein, in Tabelle II, die beiden letzten Kolumnen, alle mμ-Werte 10mal so klein zu setzen. Beim Lesen der Korrektur wurde dies unberücksichtigt gelassen.

Bücherbesprechungen

Chemie und chemische Technologie. Von W. Machu-Wien. XVIII/758 Seiten mit 99 Abb. (Wien 1949, Springer Verlag). Preis gebunden: DM 32.—, broschiert DM 30.—.

W. Machu der Verfasser von „Wasserstoffsuperoxyd" und „Metallische Überzüge", hat sich bei der Abfassung des vorliegenden Buches die Aufgabe gestellt „ein kurz gefaßtes Buch über die allgemeinen und physikochemischen Grundlagen der anorganischen und organischen Chemie sowie über die chemisch-technologischen Vorgänge bei der Herstellung der wichtigsten Roh-, Bau- und Werkstoffe" zu schaffen. Es ist gedacht „zur Einführung in die Chemie für den Ingenieur oder Nichtchemiker", aber auch für Chemieschüler an Fachschulen und zur Wiederholung der Chemie für Chemiker.

Die Gliederung erfolgt in: Nichtmetalle (219 Seiten), Metalle (280 Seiten), Organische Chemie und Technologie (212 Seiten). Die ersten beiden Abschnitte stellen einen Grundriß der anorganischen Chemie dar, der dritte einen solchen der organischen Chemie. In diesen Rahmen sind die ausführlichen technologischen Kapitel eingeordnet und verleihen dem Buch seinen Charakter, während die physikalische Chemie fast ausschließlich auf Tatsachen der allgemeinen Chemie beschränkt bleibt. Besonderer Wert ist darauf gelegt, durch Anführung wesentlicher physikalischer Eigenschaften der behandelten Stoffe das Buch auch zu einem Nachschlagewerk zu machen.

Der außerordentliche Umfang des behandelten Wissensgebietes bringt es mit sich, daß die Vermittlung der elementaren Grundlagen auf einen sehr knappen Raum beschränkt bleibt, so daß zu bezweifeln ist, ob ein Leser ohne chemische Vorkenntnisse den Ausführungen folgen kann. Durch Fortlassung einiger, für das Buch unwesentlicher Dinge, wie: dritter Hauptsatz, Kinetik, ortho-para-Wasserstoff usw. wäre hierfür noch etwas Raum zu schaffen gewesen. Wesentlicher aber ist, daß durch zahlreiche Fehler und an Fehler grenzende Ungenauigkeiten des Ausdrucks der Wert des Buches beeinträchtigt wird. Als Beispiele: Für die Elektrolyte sollen bei der Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung die Molekulargewichte zu hoch ausfallen (S. 36). Mit steigender Verdünnung wächst die elektrolytische Leitfähigkeit S. 36 gemeint ist die Äquivalentleitfähigkeit). Auf S. 73 wird für die Begründung der Seltenheit trimolekularer Reaktionen die Ostwaldsche Stufeneregel herangezogen. Auf S. 404: Silber tritt fast stets einwertig, nur sehr selten 3- oder 4-wertig auf (2-Wertigkeit ist unerwähnt). S. 474: Chrom u. a. 7-wertig (gemeint sind wohl die Peroxychromsäuren). S. 258 wird das Ammonium-Ion 2mal als Radikal bezeichnet. S. 140 ist Kp mit Kc verwechselt. Die Ammine der Komplexchemie werden bis S. 485 als Amine bezeichnet. Die chemischen Symbole (S. 8) stammen nicht wie angegeben, von Bunsen, sondern von Berzelius. — Die Aufzählung weiterer Einzelheiten würde zu weit führen. Bemerkenswert ist auch, daß auf den Gebrauch von Elektronenformeln vollständig verzichtet wird. Daher kommt Machu zu der Aussage daß Kohlenoxyd eine der wenigen Verbindungen mit zweiwertigem Kohlenstoff ist (S. 140), muß zur Erklärung des Verhaltens der unterphosphorigen und phosphorigen Säure (S. 132/33) Tautomerien zu Hilfe nehmen und kommt zum Hydroxylaminsulfat als $(NH_2OH)_2SO_4$ (S. 117). Die Oxoniumsalze der Äther werden mit 4-wertigem Sauerstoff gedeutet (S. 573). Im Kapitel: Komplexverbindungen wird davon gesprochen, daß der Schwefel 6, der Stickstoff 5 Elektronen abgibt, was sicher zu falschen Vorstellungen führt.

Diese Mängel sind umso bedauerlicher, als die technologischen Kapitel in knapper Darstellung einen im allgemeinen guten und umfassenden Überblick über das Gebiet der chemischen Technologie vermitteln.

Die Anlage des vorliegenden Buches mit seinem weitgespannten Rahmen stellt ein interessantes, aber m. E. lösbares Problem dar. Ohne eine gründliche Überarbeitung, die in erster Linie vom Gesichtspunkt der modernen anorganischen Chemie, im ersten Teil auch vom Standpunkt der Pädagogik zu erfolgen hätte und ohne Berichtigung der vorhandenen Fehler kann es aber nicht als gelöst angesehen werden.

Ein zeitgemäßer Druckfehler soll nicht unerwähnt bleiben. Statt: Atemschutzgerät steht auf S. 232: Atomschutzgerät. N. G. Schmahl (Marburg)

The science of plastics. (Die Wissenschaft der plastischen Massen, komprimiertes Quellenbuch auf Grund von Originalarbeiten aus der Zeit von 1942—1946). Von H. Mark und E. S. Proskauer-New York. Band 1, 632 Seiten mit mehreren Abbildungen. (New York 1948, Interscience Publishers). Preis gebunden $ 9.00.

Das Buch trägt, sowohl dem Inhalt als auch der äußeren Aufmachung nach, ein völlig neues Bild. Es enthält, in übersichtlicher Weise zusammengestellt, Auszüge der Arbeiten aus dem Gebiete der plastischen Massen, die in den Jahren von 1942—46, verteilt über mehr als 100 Zeitschriften, erschienen sind. Der vorliegende 1. Band behandelt die allgemeineren Dinge: Die Eigenschaften der Polymeren im festen Zustand, das Verhalten der Makromoleküle in Lösung, die physikalische Chemie der hochpolymeren Systeme, die Kinetik von Polymerisationsreaktionen und allgemeiner interessierende technische Fragen der plastischen Massen. Im 2. Band soll die Anordnung so gewählt werden, daß die Kapitel jeweils einer Substanz oder Substanzgruppe gewidmet sind, beispielsweise, ein Kapitel über die Arbeiten an Polyacrylsäurederivaten usw. Die obengenannten Kapitel sind natürlich noch weiter unterteilt. Ein Sach- und Autorenregister erlaubt rasche Orientierung. Die Auszüge der Arbeiten haben nicht den normalen Charakter eines Referates, sie sind jeweils so ausführlich gehalten, daß sie alle wichtigen Ergebnisse erkennen lassen, ohne daß man die Originalarbeit nachschlagen muß. Die Anordnung ist ebenfalls sehr übersichtlich, aufgeteilt in Angabe von Verfasser, Adresse, Zitat, Titel, Zweck, Theorie oder Methode, Ergebnisse, Schlußfolgerung oder Zusammenfassung. Die wesentlichen Ergebnisse sind tabellarisch wiedergegeben oder durch sehr klare zahlreiche Kurvenbilder gezeigt. Apparatelles ist ebenfalls durch gute Figuren erläutert. Bei alledem ist auf äußerste Kürze und Prägnanz Wert gelegt.

So bietet das Buch schon in seinem 1. Band die längst erwünschte Möglichkeit für den Leser, sich mit relativ geringer Mühe über die raschen Fortschritte der letzten Jahre auf dem Gebiet der Kunststoffe und Makromoleküle eine weitreichende Übersicht zu verschaffen. Es erspart das Zusammensuchen der Arbeiten in mehr als 100 einzelnen Zeitschriften.

Auch für die äußere Aufmachung wurde eine neuartige Technik gewählt. Der Druck erscheint als Schreibmaschinenschrift und der Text sieht so aus, als hätte man sehr saubere Wachsmatrizenabzüge vor sich. Offenbar verbindet dieses Verfahren den Vorteil von Billigkeit mit dem einer raschen Herausgabe.

Man kann den Autoren außerordentlich dankbar sein, daß sie sich dieser Mühe einer Extraktion des gesamten Schrifttums unterzogen und ein komprimiertes Quellenbuch zusammengestellt haben. Es wird für jeden auf dem Gebiet Arbeitenden eine wertvolle Hilfe sein, zumal ab 1947 anschließend die Beiträge aller Art in einem laufenden Dienst als Resins, Rubbers and Plastics Abstract Service in gleicher Weise erscheinen sollen.

F. H. Müller (Marburg)

Taschenbuch für die Wachsindustrie. Von G. Buchner-München und C. Lüdecke-Mailand. 3. neubearbeitete Aufl., 620 Seiten mit 67 Abbildungen (Stuttgart 1948, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH.). Preis geb. DM 12.50.

Nach einem historischen Abriß über das alte Lebzelter- und Wachsziehergewerbe bis zu den heutigen Wachsindustrien werden die Rohstoffe der Wachsindustrie, nämlich die festen und flüssigen Wachse des Tierreichs, das „bituminöse" Montanwachs sowie die Kunstwachse und synthetischen Wachse besprochen. Dann folgt ein Abschnitt über die organischen und anorganischen Hilfsstoffe der Wachsindustrie, unter denen die festen Kohlenwasserstoffe (Ozokerit-Ceresin-Paraffin) naturgemäß besondere Berücksichtigung finden. Ein umfangreicher Abschnitt wird anschließend den Lösungsmitteln gewidmet. Weitere Kapitel betreffen das Bleichen von Wachsen und festen Kohlenwasserstoffen sowie die Verwendung und Analyse dieser Produkte. 67 Tabellen sowie zahlreiche Schrifttumsangaben bilden den Schluß des nützlichen Taschenbuches, mit dem sich der im Herbst 1947 im Alter von fast 87 Jahren verstorbene bekannte Fachmann G. Buchner-München ein bleibendes Denkmal geschaffen hat. Die Bearbeitung der 3. Aufl. lag wieder in den bewährten Händen von C. Lüdecke-Mailand.

Unter den Naturwachsen haben die Verf. mit Recht dem „alten, guten Bienenwachs" einen breiten Raum zugestanden, wenn auch das Wachsziehergewerbe infolge der Zeitverhältnisse auf dieses edle Material verzichten mußte. Sodann wurde aber den künstlich hergestellten Wachsstoffen, deren Bedeutung keineswegs mit der Bezeichnung „Ersatz" gekennzeichnet wird, große Beachtung geschenkt. Handelt es sich hier doch z. T. um wertvolle, neuartige Erzeugnisse der in mächtiger Entwicklung begriffenen aliphatischen Chemie.

Aus der Fülle des Stoffes seien einige den Kolloid-Chemiker besonders interessierende Probleme herausgegriffen. Mit Recht verlangen die Verf., daß Stoffe, die chemisch keine Wachse (Wachsester) sind, z. B. Stearinsäure, Paraffin, Ceresin und Japantalg, nicht als Wachse bezeichnet werden dürfen. Auch die Unterscheidung „chemische" oder „physikalische" Wachse ist abzulehnen: „Entweder ist ein Stoff ein Wachs oder keines" (S. 40). Plastizität und „Wachsglanz", genügende Härte und Emulgierbarkeit sind die hervorstechendsten Wachseigenschaften. Das Problem der Emulgierbarkeit durchzieht daher wie ein roter Faden das T. f. d. W. Über Emulsionen mit Carnaubawachs werden wichtige Beobachtungen aus der Praxis angeführt (S. 218). Es wird aber nur ganz kurz erläutert, was man eigentlich unter Emulsionen und Emulgatoren versteht (S. 192). Der kleine Abschnitt darüber sowie spätere Ausführungen über Kolloide (S. 199 f.) und den Kolloidzustand der Seifen sind zu knapp bemessen und verdienten eine ausführlichere Behandlung, wobei auch im Text vorkommende Begriffe wie Oberflächenspannung (S. 201) und Schutzkolloide (S. 396) zu erläutern wären. Dafür ließe sich manches Veraltete einsparen, z. B. in den Schrifttumsangaben (S. 26) und statistischen Zahlen, denn z. B. die Weltförderung an Erdöl im Jahre 1920 (S. 239) dürfte die Leser kaum noch interessieren.

Gelegentlich wird der Kritiker chemische Formulierungen vermissen (S. 200, 205, 220 u. a. m.). Über Fettpeche (Stearinpech) wird in vier Zeilen zu wenig gesagt (S. 220). Bei der Harzreaktion nach Storch-Morawski muß in Essigsäureanhydrid kalt gelöst werden (S. 221,

444). Trockene Destillation und Ausschwitzen sind keine zutreffende Kennzeichnung der Erdölzerlegungsverfahren (S. 223). Ozokerit und Paraffin sind hinsichtlich der chem. Konstitution nicht identisch (S. 223, 231 jedoch richtig). Der irreführende Ausdruck „amorphe" Struktur sollte durch „mikrokristallinische" Struktur ersetzt werden, wie dies auch im DAB 6 für Paraffinum solidum der Fall ist (S. 224, 231. 234, 238; vgl. auch S. 358) Ref. empfiehlt, die Lösungsmittel-Tabelle Nr. 65 zu überholen und zu ergänzen, namentlich auch hinsichtlich der Flammpunkte und Brechungsindices. Es ist üblich, die letzteren bei 60^0 oder 90^0 zu bestimmen; die „noch schärfere kolorimetrische Kennzeichnung" durch das Zeiß-Pulfrich-Photometer hat mit der Refraktion nichts zu tun und verdiente einen Hinweis auf das Wesen der Extinktionsmessung (S. 465).

In der 3. Auflage wurde bereits viel Überholtes ausgemerzt und eine schärfere Gruppierung vorbereitet, deren systematische Vollendung für spätere Auflagen ein lohnendes Ziel bietet. Auch in dem jetzigen Gewande wird die auf einer erstaunlichen Fülle praktischer Erfahrungen beruhende Neubearbeitung im Zuge des Wiederaufbaus auf dem volkswirtschaftlich und technisch so wichtigen Wachs-Gebiet von der Fachwelt lebhaft begrüßt werden. R. Koetschau (Hamburg)

Bioklimatik. Die Steuerung des gesunden und kranken Organismus durch die Atmosphäre. Von M. Curry-Riederau/Ammersee. 2 Bände mit 1534 Seiten, 420 Abbildungen und 32 Tafeln. (Riederau/Ammersee 1946, American Bioclimatic Research Institute). Preis Ganzleinen DM 89.—.

Die beiden Bände, eingeteilt in 6 Hauptteile, sind ein Arbeitsbericht über eine eingehende 10-jährige Beschäftigung mit dem Komplex „Der Patient und das Wetter".

Im 1. Teil sind alle physik. Klimafaktoren, die gar keinen oder keinen entscheidenden Einfluß auf den menschlichen Organismus haben sollen, u. a. die Luftdruckschwankungen, die normalen Schwankungen von Feuchte und Temp., die elektr. und elektromagnet. Vorgänge und Erscheinungen wie z. B. Ionen in der Atmosphäre, zusammengefaßt. Die zur Klärung der Zusammenhänge durchgeführten Untersuchungen reichen aber leider zur völligen Ausschaltung dieser Faktoren nicht aus.

Der 2. Teil steht unter dem Motto: „Wenn man sich vergegenwärtigt, daß der Mensch an einem Tag gewichtsmäßig mehr Luft als Nahrung zu sich nimmt, erscheint es seltsam, daß man dieser wichtigen Nahrung des Menschen so wenig wissenschaftliches Interesse zugewandt hat. Vielleicht wäre eine Diät der Luft wichtiger als eine Diät der Nahrung". Da kein physik. Faktor das für den Verlauf der Befindenskurve allein entscheidende Agens darstellen soll, so wird es bei den chemischen Stoffen der Atmosphäre und zwar zunächst bei dem Jod und später bei dem Ozon gesucht. Es kann kaum ein Zweifel sein, daß der Verfasser bei seinen Versuchen über die Parallelität der Schwankungen des Ozons und der Befindenskurve eine weit über dem Zufall liegende Übereinstimmung gefunden hat. — Diese Feststellung erscheint bioklimatisch gesehen die wesentliche und wertvolle Quintessens der langjährigen Bemühungen. — So sicher daher zunächst der Standpunkt vertreten wird, daß das einzige auslösende, bzw. steuernde Agens für alle oder doch fast alle biologischen Erscheinungen des menschl. Organismus das Ozon sei, so unsicher werden die anschließenden Ausführungen. Es wird gemutet, daß das Agens O_x, d. h. ein höheres Oxyd des Sauerstoffs als O_3 sei, oder der Gesamtoxydationswert, oder ein dem Ozon nahestehender, in gleicher Weise oxydierender, aber von Ozon nicht isolierbarer Stoff. Das wirksame Agens wird daher nicht mehr Ozon, sondern Aran genannt und offen gelassen, welcher chemischen Beschaffenheit es ist. Die naheliegende Annahme, daß die starken Ozonschwankungen lediglich einen Indikator für das schwächere oder stärkere Auftreten biolog. wirksamer elektrischer Vorgänge darstellen, wird nicht gemacht.

Im 3. Teil führt die Behandlung physiologischer Vorgänge mit Hinblick auf Alkalireserve, p_H-Wertveränderungen im Blut u. a. mehr zu der Aufstellung dreier wetterbedingter Konstitutionstypen. Es ist der W-Typ, der „saure" Mensch, warmfrontempfindlich, der auf niedere oder fallende Ozonwerte reagiert, der K-Typ, der „alkalisch" veranlagt, bzw. kaltfrontempfindlich ist, und auf hohe oder steigende Ozonwerte reagiert und der G-Typ, der auf beides reagiert, wobei die eine oder andere Seite häufig überwiegt.

Im 4. Teil schält sich heraus, daß der Verfasser Wetter und Klima nicht so sehr nach den üblichen meteorologischen Daten, sondern nach niederen und hohen, steigenden und fallenden Ozonwerten einteilt.

Im 5. Teil wird die Auslösung und Steuerung aller wesentlicher Krankheiten unter dem Einfluß des Ozons besprochen. Hierbei erfolgt eine Einteilung in zwei Gruppen, erstens Krankheiten und Symptome, die vornehmlich bei fallenden Werten und W-Typen auftreten und zweitens solche, die bei steigenden Werten und K-Typen entstehen oder sich verschlechtern.

Im 6. Teil wird nach Einführung in die Ermittlung der Konstitutionstypen die Curry sche Einheitstherapie vorgeführt, wobei die Behandlung in Klimakammern mit einstellbaren Werten im Vordergrund steht.

Kolloidchemische Fragen, die bei der Behandlung eines mitunter beobachteten Absinkens der Ozonwerte bei Nebel und Dunst auftreten, werden nur am Rande und ohne wesentlich neues zu bringen behandelt. Das gleiche ist der Fall bei der Besprechung der Nebelkerne, bzw. ihrer Größe, ihrer Aufladung und ihrem Eindringungsvermögen in die Atemgänge wobei keine eigenen Versuche, sondern lediglich bereits veröffentlichte Ergebnisse anderer Forscher diskutiert werden. Völlig fehlt die Betrachtung der Einflußnahme des Aerosols auf die Kolloide der Epidermis organischer Wesen. — Es muß gesagt werden, daß der Arbeit die Hand des Chemikers offensichtlich gefehlt hat. Die angeführten chemischen Belege reichen nicht aus zum Beweis, daß statt einem Komplex von Vorgängen und Stoffen, wie bisher angenommen, nur ein einziger chemischer Faktor das meteorotrope Agens darstellt. — Trotz vieler Widersprüche und einer nicht geringen Zahl offensichtlicher Irrtümer, muß man dem Verfasser dankbar sein, daß er diese beiden Bände in dieser Form eines Arbeitsberichtes mit allem dafür und dagegen herausgebracht hat. Nur so konnten sie ein reicher Quell von wertvollen Anregungen und ausgezeichneten Einzelbeobachtungen werden.

Cauer (Hohenberg/Eger)

Referate

I. Grenzschichtforschung

Baud, Ch.-A. und M. Locquin, **Die Reduktion des Reflexionsvermögens optischer Oberflächen und ihre Anwendung in der Mikroskopie.** (Bull. Hist. appl. **25**, 139, 1948).

Drei Verfahren zur Abwendung des Lichtverlustes durch Herabsetzen der Reflexion der Mikroskopoptik werden besprochen: teilweise oberflächliche Lösung gewisser Glasbestandteile, monomolekularer Überzug organischer Hochmolekularer (s. Langmuir und Blodgett, Phys. Rev. **51**, 964, 1937) und Sublimieren mit meist alkalischen Fluorochromen (formdoppelbrechend, s. Cannon und Curnow, Nature **161**, 136, 1948).

Pfeiffer (Bremen)

Schwab, G.-M., **Kristallitorientierung in Anlaufschichten. II. Orientierung von Silberjodid auf Silberbromid.** (Z. anorg. Chem. **254**, 221, 1947).

Die hexagonale Basisebene (001) des Silberjodids fällt mit der Oktaederebene (111) des Silberbromids zusammen. In beiden Ebenen finden wir nur Ionen von einem Vorzeichen bei dichtestem hexagonalem Netz. Die beiden Ebenen sind die einzigen, in denen wir hinsichtlich der Bausteine vollkommene Übereinstimmung finden. Die Abstände hingegen weichen im Vergleich zu sonstigen Anlauforientierungen ungewöhnlich voneinander ab: 13 %. Letzte Ursache für die Abstandsangleichung und den orientierten Anlauf der beiden Halogenide ist die Deformierbarkeit des Jodions.

Haase (Frankfurt a. M.)

Granquist, W. T. und R. C. Amero, **Adsorption von Stickstoff an Fuller-Erde bei niedrigen Temperaturen.** (Amer. chem. Soc. **70**, 3265, 1948).

Nach dem Verfahren von Emmet und Brunauer wurde die Stickstoffadsorption an bei 218, 316, 427, 538, 649, 704 und 816° aktivierter Fuller-Erde gemessen. Es zeigt sich, daß von 400 bis 700° die Oberfläche ab- und die Porengröße zunimmt. Über 700° fallen beide Größen stark ab, die unterhalb 400° liegenden Ergebnisse sind ebenfalls anormal. Das Diagramm einer differentiellen thermischen Analyse der Fullererde von 200 bis 900° wird diskutiert und mit seiner Hilfe die beobachtete Anomalie gedeutet.

Orthmann (Berlin-Dahlem)

Klement, R. und R. Dymtruk, **Abtrennung der Phosphorsäure mittels Harzaustauschern (Wolfatit). II. Quantitative Abtrennung von Natrium.** (Z. analyt. Chem. **128**, 106/109, 1948).

Läßt man durch eine Säule aus vorbehandeltem Wofatit M langsam eine Lösung fließen, die Na- und Phosphorsäure-Ionen enthält, so werden die letzteren von dem Wofatit M zurückgehalten, während die Na—Ionen die Säule passieren. Die notwendige Vorbehandlung besteht darin, daß der Wofatit M in bestimmter Weise mit Salzsäure und dann mit NaCl-Lösung zur Absättigung kationenbindender Gruppen in Berührung gebracht und dann ausgewaschen wird. Die Adsorption der Phosphorsäure ist quantitativ, die Verluste an Natrium, das danach in bekannter Weise bestimmt wird, betragen bis zu 0,5 %, im Mittel aus 13 angeführten Versuchen 0,25 %.

E. Gruner (Clausthal)

Klement, R. und R. Dymtruk, **Notiz über das Abtrennen von Oxalsäure und Weinsäure mittels Harzaustauschern (Wofatit).** (Z. analyt. Chem. **128**, 109/110, 1948).

Durch ein ähnliches Verfahren wie bei der Abtrennung der Phosphorsäure (vgl. das vorangehende Referat) können auch die den quantitativen Analysengang störenden Oxalat- und Tartrat-Ionen entfernt werden. Allerdings werden hier zunächst die Kationen mittels Wofatit KS gebunden, während die Oxalat- und Tartrationen in Lösung bleiben. Die an den Wofatit KS gebundenen Kationen werden dann durch Behandlung mit Salzsäure wieder abgetrennt und der Bestimmung zugeführt. Bezüglich Einzelheiten der Ausführung wird auf eine frühere Arbeit (Z. analyt. Chem. **127**, 2, 1947) verwiesen.

E. Gruner (Clausthal)

Mysels, K. J. und J. W. Mc Bain, **Leitfähigkeit auf der Grenzfläche zwischen Pyrexglas und Kaliumchlorid-Lösungen.** (J. Colloid. Sci. **3**, 45/51, 1948).

Teilt man eine Zelle, die mit 0,1 n oder 0,0005 n KCl-Lösung beschickt ist, durch eine sehr dichte Fritte aus Pyrexglas in zwei Elektrodenräume, so zeigt sich beim Anlegen eines Stromes Oberflächenleitung, die mit einer Genauigkeit von 1 % gemessen werden konnnte. Während bei der 0,1 n KCl-Lösung konstante Werte beobachtet wurden, vergrößerte sich die Oberflächenleitung bei Verwendung der 0,0005 n KCl-Lösung langsam beim Stehen, und zwar über Monate hinweg. Außerdem war das vorher ermittelte Leitfähigkeitsverhältnis der beiden Lösungen um 5—10 % verschieden. Bei der Reinigung der Fritte mit Säuren traten weitere starke Leitfähigkeitsdiskontinuitäten auf. Die Oberflächenleitung ist unabhängig von der Frequenz und von der Stromstärke. Gleichzeitig mit den elektrokinetischen Effekten steigt der Widerstand der Fritte gegenüber dem Flüssigkeitsdurchtritt auf etwa das 100-fache, ohne daß ein wesentlicher Unterschied zwischen destilliertem Wasser, verdünnter oder konzentrierter KCl-Lösung zu beobachten war. Da die Fritte niemals getrocknet wurde, kann die Ursache des hydrodynamischen Widerstandes und des elektrokinetischen Effektes nicht auf der Gegenwart von Luftblasen-Einschlüssen beruhen.

E. Gruner (Clausthal)

II. Film- und Fadenforschung

Lindberg, J. und Gralén, N., **Messung der Reibung zwischen einzelnen Fasern. IV. Einfluß verschiedener Oxydations- u. Reduktionsmittel auf die Reibgüte von Wollfasern.** (Text. Res. J. **19**, 183, 1949).

Zwei Fasern werden miteinander verzwirnt und durch Zug an einem Ende der einen Faser und am entgegengesetzten Ende der andern gegeneinander verschoben. Der Reibungskoeffizient μ hängt mit den auf die Enden der beiden Fasern ausgeübten Kräften P_1 und P_2, der Zahl der Zwir-

Lundgren. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Sehnen zeigen quergestreifte Fibrillen mit den gleichen großen Perioden, wie sie durch Röntgenanalyse gefunden sind. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Haut des Regenwurmes lassen gekreuzte (aber nicht verflochtene) Schichten kollagenähnlicher Fibrillen erkennen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Preston, J. M. und R. V. Bhat, **Quellungsanisotropie und Doppelbrechung bei Viskosekunstseide.** (J. Text. Inst. **6**, T 211, 1948.)

Bei Viskosekunstseide wird die Anisotrope der Lichtbrechung (Doppelbrechung) als Maß der Orientierung im Kern der Faser, die Anisotropie der Quellung als Maß der Orientierung im Fasermantel angesehen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Nelson, Mary L. und Carl M. Conrad, **Säurehydrolyse-Verfahren zur Bestimmung des kristallinen Anteils der Zellulose.** (Text. Res. J. **3**, 149, 1948.)

Naturzellulose bzw. regenerierte Zellulose wird in genau beschriebener Weise mit Salzsäure behandelt um den nicht kristallinen Anteil hydrolytisch abzubauen bzw. in Lösung überzuführen; er wird durch Filtration entfernt. Durch Versuche mit verschiedener Behandlungsdauer und eine graphische Extrapolation soll der kristalline Anteil erfaßt werden.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

III. Kolloidforschung

Weißler, A., **Bemerkungen über den Einfluß von Ultraschallwellen auf die Bildung von kolloidem Schwefel.** (J. Colloid Sci. **3**, 67/68, 1948).

Nach V. K. La Mer u. J. W. Yates (Science **106**, 508, 1947) bewirkt Ultraschall-Bestrahlung des bei der Umsetzung von $Na_2S_2O_3$-Lösung mit Salzsäure verwendeten destillierten Wassers eine 4-fache Verlängerung der Zeit, die bis zum Auftreten eines Tyndalleffektes vergeht, der durch die Umwandlung von molekulardispersen in kolloiden Schwefel hervorgerufen wird. Versuche des Verfassers mit verschieden vorbehandeltem destillierten Wasser zeigen, daß nur solches Wasser die Verzögerung hervorruft, das N_2 gelöst enthält. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß die bei der Bestrahlung entstehenden geringen Mengen NH_3 und HNO_2 die Ursache der Verzögerung sind, ohne daß aber der Reaktionsverlauf angegeben wird. E. Gruner (Clausthal)

Remy, H., **Über die Beseitigung von Dämpfen aus strömender Luft durch Kapillarkondensation I.** (Z. anorg. Chem. **255**, 16, 1947).

Für die arbeitende Schicht von Kohlefiltern wird eine Theorie entwickelt, welche die experimentellen Ergebnisse für den stationären und den Anfangszustand befriedigend wiedergibt. Unter der Voraussetzung, daß es sich bei körniger Aktivkohle weniger um Adsorptionsvorgänge im gewöhnlichen Sinne als um Kapillarkondensation handelt, geht der Verf. im wesentlichen von den einfachen Annahmen aus, welche der Mecklenburgschen Theorie zugrunde liegen. Die Gleichung von Mecklenburg, welche eigentlich für den stationären Zustand gelten sollte, gilt nur für den Anfangszustand. Abänderung in den Annahmen: Alle Kohlekapillaren haben nicht das gleiche Volumen, sondern in einer hinreichenden Menge von Aktivkohle kommen alle Kapillarvolumina von Null bis zu einem bestimmten Höchstwert vor. Die Kapillaren haben aber alle den gleichen Querschnitt, so daß ihr Unterscheidungsmerkmal nur die Länge ist: ideale Sorptionskohle. Während die Querschnittsunterschiede den Verlauf der Konzentrationskurve nur unwesentlich beeinflussen, sind sie für die Regeneration von Kohlefiltern und für die zusätzliche Resistenzzeit von Bedeutung. Daß ein bis zum Durchbruch beladenes Kohlefilter nach einer gewissen Ruhezeit wieder Dampf aufnehmen kann, läßt sich dadurch erklären, daß innerhalb der Ruhezeit Dampf im Inneren der arbeitenden Schicht aus den weiten in die engen Poren übergehen kann. Bis zu einer Schichtlänge von 30 mm herab ist die Beziehung zwischen der Resistenzzeit und der Schichtlänge linear. Das ist ein Beweis für das Vorliegen des stationären Zustandes, in dem sich die Front der gesättigten Schicht mit konstanter Geschwindigkeit in dem Filter vorschiebt.

Haase (Frankfurt a. M.)

Ginell, R., **Assoziations-Phänomene. II. Theorie der Kettenmoleküle und ihre Anwendung auf die Wasserstoffbindung in gasförmigem Fluorwasserstoff.** (J. Colloid Sci. **3**, 1/9, 1948).

Es wird eine Theorie der Molekularassoziation entwickelt, wobei unter Assoziation nur die durch van der Waalssche Kräfte bewirkte Aggregation verstanden wird. Im Gegensatz zur Theorie von P. J. Blatz u. A. V. Tobolsky (J. phys. Chem. **49**, 77, 1945), die die Anlagerung eines x-fach polymeren Moleküls (n_x) an ein y-fach polymeres (n_y) zu n_{y+x} betrachteten, wird hier nur das Anlagerungsschema $n_1 + n_j \rightleftarrows n_j + 1$ mit den Reaktionskonstanten k_1 und k_2 rechnerisch berücksichtigt. Die entwickelte Theorie gestattet die Aufstellung eines Verteilungsschemas für Anzahl, Gewicht und mittleres Molekulargewicht der Substanz, falls die Gleichgewichtskonstante K_p des Systems bekannt ist, wonach sich aus der Reaktionsisochore das Glied ΔH berechnen läßt. Für die Molekularassoziation in gasförmigem Fluorwasserstoff werden die K_p- und ΔH-Werte bestimmt und mit den nach Blatz und Tobolsky berechneten verglichen. Die Werte divergieren beträchtlich, und die von Blatz und Tobolsky streuen außerdem noch ziemlich stark. Aus den vorliegenden Daten werden keine abschließenden Schlußfolgerungen gezogen, und es wird auf spätere Veröffentlichungen verwiesen.

E. Gruner (Clausthal)

Matuhasi, T. und K. Aoto. **Bemerkungen über die Art der Koagulation von Kolloiden-Gruppenkoagulation.** (J. Colloid Sci. **3**, 63/64, 1948).

Im Gegensatz zur ungeordneten Koagulation, bei der aus einem, aus A + B gemischten Sol beide Stoffe in zufälliger Verteilung im Niederschlag enthalten sind, beschreiben die Verfasser eine geordnete Koagulation, die sie Gruppenkoagulation nennen, bei der der Niederschlag aus einer bestimmten Anzahl von A- und B-Teilchen besteht. Als Beispiel wird die Koagulation einer Malachitgrün-Methylenblau-Lösung mit je 0.5 % der Farbstoffe mit dem halben Volumen 1 n $(NH_4)_2MoO_4$-Lösung beschrieben. Die Farbstofflösung verhält sich dabei so, als ob jeder Farbstoff für sich koagulierte. Es bilden sich sowohl mikro-

skopisch sichtbare Malachitgrün- als auch Methylenblau-Aggregate von etwa 1 μ Größe, die sich erst dann zusammenballen und Niederschläge bilden. Entsprechende Lösungen von Malachitgrün-Methylviolett verhalten sich ebenso. Eine Mischung von Blutkohle-Serum-Sol mit Fe_2O_3-Sol koaguliert nach einigen Tagen unter Bildung eines Niederschlages, der bestimmte Mengen von Blutkohle oder Fe_2O_3-Teilchen enthält.

E. Gruner (Clausthal)

Steck, H., **Verbundaufbereitung oder Allflotation.** (Arch. Metallk. **2**, 313/15, 1948.)

Während die Setz- und Herdwäsche in der Hauptsache nur noch bei den Metallerzen angewandt wird, die für die Flotation noch unzugänglich sind, z. B. Wolframerzen, ist heute die Flotation fast die alleinige Aufbereitungsmethode. Die Kombination aus beiden Verfahren, die Verbundaufbereitung, verlangt gewisse wirtschaftlich-technische Voraussetzungen. Die Grenze ihrer Anwendbarkeit wird durch eine Formel gegeben, in die die Aufbereitungskosten beider Verfahren, Menge der Berge und Werterzeugung eingehen.

E. Gruner (Clausthal)

McBain, J. W. und R. F. Sessions, **Die Sorption von Dämpfen durch Zuckerkohle über einen Zeitraum von 20 Jahren.** (J. Colloid Science **3**, 213—218, 1948.)

Während die Sorption von Triäthylamin, Diäthylamin und Pyridin an Zuckerkohle im Zeitraum von annähernd 20 Jahren sehr langsam kontinuierlich ansteigt, werden mit CCl_4, C_2Cl_2, Toluol, Buttersäure und Chloroform bereits innerhalb viel kürzerer Zeiten Sättigungswerte erreicht. Die Sorption von Wasserdampf bricht infolge des Eintretens eines der Wassergasreaktion ähnlichen Vorganges plötzlich ab; der weitere Verlauf entspricht dann der Sorption eines Gasgemisches. Silikagel dehnt sich bei der Sorption aus. Obgleich die Ausdehnung meist nur gering ist, kann sie doch bei der Sorption von Wasserdampf bei hohen relativen Drucken und höherer Temperatur beträchtliche Werte annehmen. Bei gasförmigen organischen Stoffen nimmt sie rasch zu, wenn das Silikagel schließlich der Luft ausgesetzt wird.

E. Gruner (Clausthal)

Heymann, E. und I. J. O'Donnell, **Notiz über Anionenaustausch-Harze. „Säureadsorption" oder „Anionenaustausch".** (J. Colloid Science **3**, 479—481, 1948.)

Die Unterscheidung, ob bei der Reaktion zwischen Anionen-Harzaustauschern und Säuren eine „Säureadsorption" oder ein „Anionenaustausch" vorliegt, ist aus den bisher vorliegenden experimentellen Daten noch nicht möglich. Verff. erläutern die Frage am Beispiel der Reaktion zwischen Anilin und HCl, ohne eine Entscheidung zu treffen.

E. Gruner (Clausthal)

Gabler, R., **Zur kristallinen Struktur der Polyamide.** (Naturwiss. **35**, 284, 1949.) Ergänzend zu den Röntgenuntersuchungen von Perlon und Nylon werden polarisationsoptische Ergebnisse mitgeteilt. In wiedererstarrtem Perlon ist Anisotropie nachweisbar, an Nylon sind Kristallrosetten mit bis 40 μ langen, unter 1 μ dicken Kristallnadeln um einen zentralen Keim bemerkbar, und durch Umkristallisieren aus Benzylalkohol werden von Perlon nadelige Gebilde in fächerförmiger Anordnung nachgewiesen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Exner, M.-L., **Bestimmung der kritischen Konzentration der Mizellenbildung des Natrium-Oleats mit Hilfe des Wien-Effekts.** (Naturwiss. **35**, 344, 1949.)

Weil beim Natriumoleat die Konzentration beginnender Mizellenbildung nicht durch gewöhnliche Leitfähigkeitsmessungen bestimmt werden kann, wird sie hier aus der Leitfähigkeitszunahme, die ein Elektrolyt unter Einwirkung sehr hoher Feldstärken erfährt, erschlossen. Die kritische Konzentration (1,25 bis $1{,}50 \cdot 10^{-3}$ m) stimmt befriedigend mit Hydrolysemessungen P. Ekwalls überein (vgl. Kolloid-Z. **77**, 320; **92**, 141; **101**, 135).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hofmann, U., A. Ragoß, Gerda Rüdorff, R. Holst, W. Ruston, A. Ruß und G. Rueß, **Die Struktur und die Graphitierung von Kohlenstoff.** (Z. anorg. Chem. **255**, 195, 1947).

Bei Koks, Adsorptionskohle und Ruß verläuft die Graphitierung verschieden. In Kohlenstoffaggregaten mit dicht gelagerten Kriställchen findet bei 2000°—3000° C eine schnelle und vollständige Graphitierung statt (Koks und Einzelteilchen von Ruß und Adsorptionskohle). In Adsorptionskohle mit starrem Gerüst aus Körnchen und Zwischenräumen im Innern treten bei 3000° C die Teilchen zusammen (unvollständige Graphitierung). Bei Ruß mit leichten Flocken von kleinsten kugelförmigen Körnchen finden wir nur eine Verwachsung zu kleinen Einzelkörnern. Die dichteste Verwachsung bei Koks erklärt sich daraus, daß die Muttersubstanz schon sehr an Kohlenstoff angereichert ist und nur wenig flüchtige Substanz abgegeben wird. Außerdem ist das Gefüge der Muttersubstanz dichter als bei Adsorptionskohle. Das spezifische Gewicht kann grob als Maßstab für die Graphitierung benutzt werden, bei feineren Untersuchungen gibt es aber noch Rätsel auf. Der elektrische Widerstand wird an gepreßten Pastillen in Preßrichtung gemessen. Auffallend ist, daß der Widerstand nach Erhitzen auf 1300° bis 2000° C fast immer geringer ist als nach gutem Graphitieren bei 3000° C. Als Ursache wird eine Ausrichtung der Graphitkriställchen mit der Basis quer zu der Preßrichtung vermutet: hohe Leitfähigkeitsanisotropie im Graphitkristall. Übereinstimmung von röntgenographisch und übermikroskopisch bestimmter Kristallgröße für den bei 3000° C graphitierten Gas- und Azetylenruß und bei der auf 2000° C erhitzten Adsorptionskohle. Hilfsmittel zur Untersuchung der Graphitierung: Ermittlung der Kristallgröße, übermikroskopisches Bild, Bestimmung des Adsorptionsvermögens vor und nach der Aktivierung, spezifisches Gewicht und elektrischer Widerstand. Der poröse Aufbau der Adsorptionskohle, der schon aus der starken Adsorptionswirkung folgt, wird im Elektronenmikroskop sichtbar: kleinste Körnchen 30 Å, die nur wenige Kriställchen enthalten und zu Körnern höherer Ordnung miteinander verwachsen sind, welche im Lichtmikroskop als kleinste Einheiten erscheinen. Beim Bakelitkoks liegt ein Widerspruch zwischen dem übermikroskopischen Bild mit den kleinen Körnchen, dem lockeren Gefüge und der großen adsorbierenden Oberfläche und dem Ergebnis von Experimenten vor. Die Größe der im Elektronenbild sichtbaren Zwischenräume liegt be-

trächtlich über 20 Å. Anscheinend sind aber die Zwischenräume für Methylenblaulösung und für Xylol nicht zugänglich, oder aber die Oberfläche wird aus irgendeinem Grunde nicht benetzt.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Schikore, W. und E.-G. Müller, **Adsorptive Reinigung in der Phosphorescenzchemie I.** (Z. anorg. Chem. 255, 327, 1948.)

Zur Herstellung von Zinksulfid müssen aus den Sulfatlösungen Spuren von Kupfer, Eisen, Kobalt und Nickel sorgfältig entfernt werden. Kupfer und Eisen lassen sich den Anforderungen entsprechend mittels chromatographischer Adsorption an Al_2O_3 beseitigen. Schwierigkeiten bereitete noch die Beseitigung von Kobalt und Nickel. Nickel läßt sich aus ammoniakalischer Zinksulfatlösung adsorptiv bis zur Erfassungsgrenze 0,16 γ herausholen, wenn man Al_2O_3 mit alkoholischer Dimethylglyoximlösung vorbehandelt oder wenn man eine feste Zwischenschicht von Dimethylglyoxim einlegt. Kobalt läßt sich bis zu 0,05 γ beseitigen, wenn man das Adsorptionsmittel mit α-Nitroso-β-Naphthol behandelt. Aus technischen Wasserglaslösungen, die oft als Haftmittel für Leuchtstoffschichten auf Leuchtschirmen benutzt werden, läßt sich Eisen entfernen, wenn man die wäßrige Lösung mit mineralisiertem und geglühtem, reinstem Zinksulfid schüttelt, zentrifugiert und durch ein gehärtetes Filter filtriert. Es wird angenommen daß das Eisen in der Wasserglaslösung im kolloiden Zustand vorliegt. Denn es kann mit Ammoniumrhodanid erst nach Ansäuern nachgewiesen werden. Versuche scheinen den Schluß zu erlauben, daß die verminderte Leistungsfähigkeit der Leuchtschirme nach längerer Benutzung auf den Eisengehalt der Wasserglaslösung zurückzuführen ist. Unbeantwortet mußte die Frage bleiben, ob nicht unter Einwirkung der Kathodenstrahlen nicht mehr leuchtfähiges Zinkorthosilikat entsteht.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Deuel, H. und H. Neukorn, **Über die Reaktion von Borsäure und Borax mit Polysacchariden und anderen hochmolekularen Polyoxyverbindungen.** (Makromol. Chem. 3, 13, 1949.)

Eine Reihe von hochmolekularen Polyoxy-Verbindungen bildet Komplexe mit Boraten oder Borsäure, ähnlich wie die niedermolekularen, mehrwertigen Alkohole. Die Komplexbildung tritt vor allem im schwach alkalischen Gebiet, also bei Zugabe von Borax ein, sie gibt sich durch Gelierung zu erkennen. Sie beruht vermutlich auf der Bildung von Koordinationsverbindungen aus einem Molekül Borsäure und zwei Diolgruppen. Diese Didiol-Borsäure-Komplexe können als Haftpunkte zwischen Makromolekülen wirken und dadurch zur Ausbildung dreidimensionaler Gelnetze führen. Im sauren Gebiet, also bei Zugabe von Borsäure, entstehen keine Didiol-Komplexe, evt. jedoch Monodiol-Komplexe, die keine Gelierung bewirken.

Die Entstehung der Didiol-Komplexe ist an das Vorhandensein cisständiger, benachbarter Hydroxyle gebunden, daher reagieren nur Polysaccharide, die derartige Gruppierungen enthalten, mit Borax unter Gelierung. Die Reaktion kann vielleicht zur Aufklärung der Konstitution hochmolekularer Polysaccharide verwendet werden, da sie Rückschlüsse sowohl auf die Natur der einzelnen Bausteine als auch auf die Art der glykosidischen Bindungen zuläßt. Die Stärke der Gelierung und die Konzentration, bei welcher sie eintritt, schwanken stark, vermutlich ebenfalls in Abhängigkeit von der Konstitution, die in einzelnen Fällen beispielsweise nur die Verknüpfung je zweier Moleküle, nicht aber die Entstehung dreidimensionaler Netze zulassen kann.

Die Didiol-Borsäure-Komplexe sind relativ labil, die einzelnen Haftpunkte werden vermutlich ständig gelöst und wiedergebildet, evtl. an anderer Stelle. Dies ist besonders bei Deformation der Fall und erklärt das starke Fadenziehen und das Wiederzusammenwachsen des zerteilten Gels.

Der Zusatz niedermolekularer, mit Borsäure Komplexe bildender Verbindungen führt zur Verflüssigung der Gele, dieselbe Wirkung hat die Spaltung der Glykolgruppen, bspw. durch Oxydation mit Periodat.

In konzentrierter Lösung geliert auch Tannin mit Borax. Polyvinylalkohol gibt schon mit Borsäure eine Fällung, die vielleicht auf einer Blokkierung der hydrophilen Hydroxyle durch einen Monodiol-Komplex beruht. Mit Borax gibt auch Polyvinylalkohol ein vermutlich Didiol-Komplexe enthaltendes Gel.

In wasserfreien Medien, beispielsweise in Formamid, geben diejenigen Polysaccharide, die mit Borax Gelbildung zeigen, auch mit Borsäure, ferner mit Arsensäure, Antimonhydroxyd und Wismuthydroxyd Gele.

F. Bergmann (Frankfurt a. M.)

IV. Methoden, Apparate, Analyse

Strauch, H., **Das Gesetz der Häufigkeitsverteilung in Massenerscheinungen.** (Arch. Metallk. 1, 201—211, 1947).

Der Betrachtung der Häufigkeitsverteilung in Massenerscheinungen wird das Gaußsche Fehlergesetz zugrunde gelegt, abgeleitet mit dem Galtonschen Demonstrationsgerät und in Verbindung gebracht zum Pascalschen Dreieck. Die binomische Reihe gibt bei der Auswertung von Versuchen einen Anhalt für die Klassenzahl eines Kollektivs.

Allgemein wird für die Höchstzahl der Intervalle i die Formel angesetzt: $i = \frac{\log N}{\log 2} + 1$, wobei N die Gesamtzahl der Ergebnisse ist.

Der arithmetische Mittelwert wird bei symmetrischem und assymetrischem Verlauf der Häufigkeitskurve unter Bezugnahme auf das Galtonsche Gerät definiert. Die dabei auftretende quadratische Streuung wird bestimmt und eine einfache Beziehung zwischen quadratischer Streuung und der Nadelreihe n festgestellt.

Unter Anwendung der Stirlingschen Gleichung auf den Mittelwert bei ungeradzahligem n ergibt sich der Scheitelwert der Häufigkeitskurve zu: $h_0 = \frac{N\,dx}{S\sqrt{2\pi}}$ worin N die Anzahl der Werte und S die quadratische Streuung bedeutet. Ausgehend von diesem Wert und unter Ausnutzung der vorher erwähnten Beziehung von quadratischer Streuung und Nadelreihe n (oder Anzahl der Störungsquellen) wird das Verhältnis der jeweiligen Häufigkeit zum Mittelwert ausgedrückt durch eine e-Funktion von der Form $e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{s}\right)^2}$. Für h_0 kann in einer Umformung der obige Wert eingesetzt werden.

Zur Ermittlung der Summenhäufigkeit wird die e-Funktion des in geschlossener Form nicht lösbaren Integrals in einer Taylorschen Reihe entwickelt.

Bei der Diskussion der Häufigkeitskurve erweist sich die Neigung der Wendetangente im Punkte S $tg\alpha = -\frac{h_s}{S}$, woraus sich eine einfache Konstruktion der Tangente ableitet, indem man den Koordinatenursprung mit dem Kurvenpunkt bei S verbindet und zu dieser Linie durch den Kurvenpunkt +S die Parallele zieht. Der Scheitelkrümmungsradius ϱ_0 drückt sich aus durch $-\frac{S^2}{h_0}$ der gleiche Krümmungsradius wie der einer Ellipse mit den Halbachsen S und h_0.

Die Häufigkeitskurve läßt sich durch eine cos-Funktion weitgehend annähern unter Anwendung der harmonischen Analyse nach Fourier. Zur Lösung der dabei auftretenden geschlossenen Integrale wird die Simpsonsche Regel angewandt. Eine weitere Näherungskurve ist die einer Cosinuskurve, die mit der Häufigkeitskurve Wendepunkte und Scheitelkrümmung gemeinsam hat. Eine Gegenüberstellung der auf so verschiedene Weise gewonnenen Werte zeigt weitgehende Übereinstimmung. Nachdem der Ausdruck für die Summenhäufigkeit für kleine $\frac{x}{S}$ auf eine einfache Form gebracht ist, werden die obigen Näherungsverfahren für die Häufigkeitsverteilung auch auf die Summenhäufigkeit angewendet und ebenfalls brauchbare Übereinstimmung gefunden.

Für die erleichterte Handhabung in der Praxis werden zwei Doppelleitern gebracht, die die Beziehungen hx bzw. H = f (x) zur Darstellung bringen.

Nach einem allgemeinen Überblick über die „statistische Qualitätskontrolle" in England und Amerika werden die Grundlagen der praktischen Anwendung in diesen Ländern besprochen. Es folgen Beispiele aus der Elektrotechnik und dem Maschinenbau. Kleinsteuber (Heilbronn)

VI. Biochemie und Medizin

Appel, H., H. Böhm, W. Keil und G. Schiller, **Zur Kenntnis der Fette aus Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoff-Atomzahl.** (Z. physiol. Chem. **282**, 220, 1947.)

Ausgangsprodukte der eingehenden und wichtigen Untersuchungen waren: Paraffinfettsäuren aus Riebeck-Paraffin (Braunkohlenschwelteer), aus Tieftemperaturhydrierungs-Paraffin (Braunkohle) und aus dem synthetischen Weichparaffin des Fischer-Tropsch-Verfahrens (Fischer-Gatsch). Die aus jenen Fettsäuren hergestellten Neutralfette wurden auf ihre Haltbarkeit, ihre Verträglichkeit, ihr Verhalten im Stoffwechsel und ihre etwaige Giftigkeit in Tier- und Menschenversuchen geprüft. Die Fette sind völlig geschmack- und geruchlos, weiß bis bräunlich gelb und werden schwer ranzig. Sie werden ebenso wie die natürlichen Fette entsprechend ihrem Schmelzpunkt verschieden schnell resorbiert und von Lipase gut gespalten. Fette aus gesättigten geradzahligen und ungeradzahligen Fettsäuren rufen die gleiche Senkung des Respiratorischen Quotienten hervor, auch ohne Zusatz von ungesättigten Fettsäuren. Bei kurzdauernden Fütterungsversuchen an Mäusen, Ratten, Katzen, Hunden, Schweinen, Ziegen und Kälbern wurden keinerlei Schädigungen beobachtet. Die auch in natürlichen Fetten vorkommenden Bestandteile des synthetischen Fettes müssen sich auch wie diese verhalten, d. h. die geradzahligen gesättigten und ungesättigten Fettsäuren werden völlig gleichsinnig verwertet, ob sie natürlichen oder synthetischen Ursprungs sind. — Mischglyzeride ungeradzahliger Fettsäuren werden im tierischen Organismus wie natürliche Fette gespalten, resorbiert, verbrannt, im Depotfett abgelagert und bei Bedarf wieder mobilisiert. Es wurde gefunden, daß nach Verfütterung ungeradzahliger gesättigter Fettsäuren im Depotfett sogar ungeradzahlige, ungesättigte Fettsäuren nachzuweisen sind. Die Doppelbindung liegt bei diesen in 9,10-Stellung. Wenn also der Organismus ungeradzahlige gesättigte Fettsäuren in ungesättigte umzuwandeln vermag, gilt dies umso mehr für die natürlichen gesättigten geradzahligen Fettsäuren. Fettsäuren mit weniger als 10 C-Atomen werden nicht dehydriert sondern in Übereinstimmung mit den herrschenden Vorstellungen sofort abgebaut. Werden nach Verfütterung niederer ungeradzahliger Fettsäuren im Depotfett geradzahlige Fettsäuren gefunden, so müssen diese entweder aus Kohlenhydraten bzw. deren Intermediärprodukten oder aus den Intermediärprodukten des Fettsäurenabbaus entstanden sein. — Bei der Oxydation verzweigter Paraffine entstehen auch verzweigte Fettsäuren. Eine Fraktion an C_{18}-Säuren enthielt z. B. 15% Isofettsäuren. Die verzweigten Fettsäuren sind im Depotfett viel schlechter speicherbar als die gradkettigen. Im Depotfett einer Ziege, die ein synthetisches Fett mit ca. 15% Isofettsäuren in der C_{18}-Fraktion erhielt, wurden nur 2% davon wiedergefunden. Allerdings steigen nach Verfütterung verzweigter Fettsäuren, wie bereits bekannt ist, die ätherlöslichen Säuren im Harn stark an und es werden nicht nur niedere verzweigte Fettsäuren und verzweigte Dikarbonsäuren im Harn gefunden sondern auch größere Mengen ätherlöslicher, saurer, nicht kristalliner Bestandteile, deren Konstitutionsaufklärung bisher nicht gelungen ist. Die Verzweigungen sind nicht gleichgültig, da der Organismus sie nicht abspalten kann. Die kurzkettigen 2-, 3- und 4-verzweigten Fettsäuren C_8 bis C_{10} passieren den Körper weitgehend unzersetzt und erscheinen im Harn wieder. Längerkettige 4-, 5-, 6- oder 7-verzweigte Fettsäuren C_{10} bis C_{13} werden entweder nach β-Oxydation als kürzerkettige Fettsäuren im Harn ausgeschieden oder falls dies auf Grund der Verzweigung nicht möglich ist, durch Methyloxydation in Dikarbonsäuren übergeführt und als solche ausgeschieden. Werden die synthetischen Fettsäuren von den verzweigten Fettsäuren befreit, so treten die ätherlöslichen Harnbestandteile nicht auf. Werden die verzweigten Fettsäuren angereichert und verfüttert, so wirken sie toxisch! Die Toxizität bedingt auch das mangelhafte Wachstum der Versuchsratten gegenüber den mit Naturfetten oder von verzweigten Fettsäuren befreiten synthetischen Fetten gefütterten Tieren. — Die rohen Seifenfettsäuren enthalten etwa 3—4% Dikarbonsäuren Azelain-, Sebacin-, Undecandi-, Dodecandi- bis Tetradecandisäure). Die längerkettigen Dicarbonsäuren werden bei der Verfütterung zu niederen Dikarbonsäuren abgebaut und als Sebacin-, Azelain-, Kork-, Pimelin- und Adipinsäure im Harn ausgeschieden. Eine Steigerung der Ausscheidung von unverzweigten Dikarbonsäuren im Harn gegenüber Naturfetten deutet also immer darauf hin, daß die Ausgangsfettsäuren noch größere Mengen höherer Dikarbonsäuren enthalten. — Außer Dikarbonsäuren kommen noch Oxy- und Ketosäuren vor, bzw. deren Lactone oder Estolide. Diese Säuren sind mitbeteiligt an der Erhöhung der

Ausscheidung saurer ätherlöslicher Stoffwechselprodukte im Harn. Toxikologisch kommt diesen Verbindungen aber keine Bedeutung zu. — In Paraffinfettsäuren kommen nur kleine Mengen ungesättigter Fettsäuren vor. — Das Unverseifbare bei synthetischen Fetten besteht aus unangegriffenen Paraffinen, Fettalkoholen und Ketonen, seine Menge liegt unter 1%. Es ist nicht anzunehmen, daß die kleinen Mengen relativ schwer resorbierbarer Paraffine auch bei chronischem Gebrauch toxisch wirken. Das längere Zeit an Ratten verfütterte Unverseifbare wurde ohne sichtlichen Einfluß vertragen. Fettalkohole werden im Organismus zu Fettsäuren umgewandelt und als solche weiter abgebaut. Von anderer Seite wurde neuerdings festgestellt, daß die kleinen resorbierbaren Mengen n-Paraffin vom Organismus ebenfalls zu Säuren oxydiert werden können. —

H. M. Rauen (Frankfurt a. M.)

Marini, G. B., Bettólo u. Juan Ibanez, **Chemische Untersuchungen über die chilenischen Algen.** (La Chimica e l'Industria, **30**, Nr. 8, 195, 1948.)

Die pazifische Küste von Chile ist von Arica bis Terra del Fuoco auf einer Ausdehnung von 5000 km reich besiedelt mit vielen Algenarten. Neben den Arten, die sich auch in anderen Erdteilen und Ländern finden (Macrocystis pyrifera, Ulva lactuca, Corallina officinalis u. a.) gibt es auch solche, die nur hier vorkommen. Unter allen sind folgende von größerem Interesse: Macrocystis pyrifera, Durvillea utilis (typischste chilenische Alge) und unter den Rodoficeen Chondrus canaliculatus, Gigantina Chamissoi, Gracilaria lemaeniformis, Iridophycus flaccidus, Porphyra kunthiana und Gymnogongrus furcellatus. Aus jenen Algen können verschiedene Polysaccharide gewonnen werden und zwar an Polyosen das Laminarin, an Schwefelsäureestern von Polyosen: Agar, Carragenin, Iridoficin (Fuccoidin) und an Polyuronsäuren das Algin und das Fucin. Verff. besprechen kurz die bis jetzt bekannten chemischen Zusammensetzungen dieser Verbindungen. Für die industrielle Darstellung dieser Substanzen ist nicht nur die Kenntnis der chemischen Eigenschaften notwendig sondern auch ihr Vorkommen in den einzelnen Algenarten. Algin bzw. Alginsäure kommt in Macrocystis pyrifera zu etwa 14—30% i. Tr. vor, neben etwas Laminarin, welches noch keine industrielle Bedeutung hat. In Durvillea utilis wurden 60% d. Tr. Alginsäure und etwa 15% Laminarin gefunden. Agar kommt in den untersuchten Algen (Gracilaria lemaeniformis) nur in geringen Mengen vor, so daß sich seine Gewinnung nicht zu lohnen scheint. Carragenin dagegen kommt in Chondrus canaliculatus zu 78—80% d. Tr. und in Chondrus crispus zu 70—82% d. Tr. vor. Neben jenen Species bildet auch Gigantina Chamissoi eine reiche Quelle für Carragenin. Funorin wird in Japan aus Gloiopeltis gewonnen, welche in Chile nicht vorkommt. Ähnliche Polysaccharide scheinen jedoch in Gymnogongrus furcellatus vorzukommen, deren industrielle Verarbeitung sich zu lohnen scheint. Iridoficin kommt in Iridophycus flaccidus vor, wird aber noch nicht industriell gewonnen, ebenso Laminarin, welches in Macrocystis pyrifera vorkommt. — Es ergibt sich, daß die chilenischen Algen gute Ausgangsprodukte für die Darstellung von Polysacchariden sind, die zu verschiedenen industriellen Zwecken angewandt werden können.

H. M. Rauen (Frankfurt a. M.)

Rauch, W., **Serizingewinnung und einige physikalisch-chemische Eigenschaften von Serizinsolen.** (Melliands Textilber. **28**, 307, 1947.)

Die Naturseide enthält etwa 25% Serizin, ein hochwertiger Eiweißkörper, der bei der Entbastung abfällt. Zu seiner Gewinnung und Feststellung chemischer und physikalisch-chemischer Eigenschaften wurden diese Untersuchungen durchgeführt. Das Serizin ist auch in reinem Wasser praktisch vollständig löslich. Beim Abkochen der Naturseide wird eine etwa 0,5 proz. Lösung erhalten. Zur Gewinnung von Serizin als Trockenpulver wurde eine konzentrierte Serizinsole in Laboratoriumssprühtrockner verdampft. Zur technischen Gewinnung wird die Ausflockung im isoelektrischen Punkt aus seinen kolloiden Lösungen durch Säure, mit Salzen mehrbasischer Säuren, Azeton, Alkohol u. a. empfohlen. Außerdem konnte das Serizin durch elektrophoretische Abscheidung im sauren oder basischen Gebiet zu beiden Seiten des isoelektrischen Punktes gewonnen werden. — Im sichtbaren Spektralbereich ist die Extinktionskonstante praktisch wellenlängen unabhängig. Unterhalb von 300 mμ beginnt die Eigenabsorption, bei 273 mμ (Tyrosin) wird ein charakteristisches Bandenmaximum festgestellt, das zur Konzentrationsbestimmung herangezogen werden kann. Aus diesen Messungen ergibt sich ein Tyrosingehalt von 5,9%. Die Lichtstreuung in Abhängigkeit vom p_H-Wert läßt erkennen, daß der I. E. P. bei 4.1 liegt. Aus der Bestimmung der Temperaturfunktion der Serizinfällung ergeben sich einige für die Serizingewinnung wichtige Ergebnisse. Weiter sind wichtig die Abhängigkeiten des elektrischen Widerstands, der Beweglichkeiten im elektrischen Feld, der Quellung, der Viskosität und der Extinktion vom pH. — Nach diesen Arbeiten ist die technische Gewinnung des Serizins aus den sehr schwach konzentrierten Koch- und Spinnwässern keine Schwierigkeit mehr.

H. M. Rauen (Frankfurt a. M.)

Franke, W., H. Rügge und K. Gäbelein, **Zur Dehydrierung der gesättigten Fettsäuren.** (Ann. Chem. **561**, 98, 1948.)

Es wird über Versuche zur Dehydrierung von Stearinsäure und Palmitinsäure mit Katalysatoren und verschiedenen Wasserstoffakzeptoren berichtet, die die Gewinnung von Ölsäure bzw. Palmitinölsäure zum Gegenstand hatten. Mit Methylstearat, Äthylen und einem Nickel-Bimsstein-Katalysator wurden bei 250—300° Produkte mit einer Jodzahl von maximal 16—18 (ca. 20% d. Th.) erhalten. Ersatz von Äthylen durch Azetylen bewirkt erhebliches Ansteigen der Jodzahl. Ähnliches Resultat auch mit Palmitinsäure-methylester. Das Ausmaß der Dehydrierung hängt — außer vom Akzeptor und der Versuchstemperatur — in erster Linie von der Wirksamkeit des Katalysators ab. In einem besonders günstigen Verhältnis wurde z. B. bei 250° mit Methylstearat und Azetylen als Akzeptor schon nach 3 Stunden eine Jodzahl von 32,4 erreicht. Aus Versuchsansätzen wurden Stearon bzw. Palmiton isoliert und charakterisiert. Daneben wurden auch höhere Paraffine und Olefine isoliert, die durch CO- bzw. CO_2-Abspaltung aus den Fettsäuren entstanden sein können. Die ungesättigten Fettsäuren (39% d. Vorlage) hatten eine Jodzahl von 22, eine abgeschiedene Fettsäure (52,5%) eine solche von 12. Ölsäure scheint allerdings nicht entstanden zu sein, denn die Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferte nicht Pelargonsäure sondern wahrscheinlich Laurinsäure.

Dehydrierungsversuche in der Dampfphase führten zwar zu Produkten mit höheren Jodzahlen, doch scheinen auch hierbei keine einheitlichen Reaktionsprodukte zu entstehen.

H. M. Rauen (Frankfurt a. M.)

Wieland, Th., K. Vogelbach und H.-J. Bielig, **Das Verhalten der Aminosäuren gegenüber Natriumchlorit und ihre quantitative Desaminierung mit Hypochlorit.** (Ann. Chem. **561**, 116 1948.)

In 1 n alkalischer Lösung wird durch Natriumchlorit aus Glutaminsäure und den Oxaminosäuren NH_3 quantitativ aboxydiert, aus den anderen Aminosäuren nur zu weit niedrigeren Prozentsätzen. Setzt man den Aminosäuren jedoch Glutaminsäure, Oxalessigsäure oder Brenztraubensäure zu, so wird der gesamte Stickstoff als NH_3 gefunden. Die oxydative Desaminierung der Glutaminsäure nimmt nach Art einer autokatalytisch verlaufenden Reaktion mit der Zeit zu, d. h. der Reaktionsbeschleuniger (die entstehende Ketosäure) wird in steigender Menge gebildet. Für jede Aminosäure wurde eine charakteristische Grenzkonzentration gefunden, unterhalb der die Oxydation nur sehr langsam erfolgt, oberhalb deren aber rasche, quantitative Desaminierung zu beobachten ist. Weitere beschleunigende Substanzen sind: l-Ascorbinsäure, Hydrochinon, Paraldehyd, Ferrocyanid und vor allem Glucose. Formiat und Sulfit unterbinden die Desaminierung völlig. Es scheint also nicht Natriumchlorit in alkalischer Lösung das eigentliche Oxydationsmittel zu sein sondern Hypochlorit. Danach läßt sich aus α-Aminosäuren mit Hypochlorit der Aminostickstoff quantitativ bestimmen. In eine siedende 1 n-alkalische Lösung von etwa 2 mg verschiedener Aminosäuren in 6 ccm Flüssigkeit wurden 3 mg Hypochlorit in 2ccm 2n NaOH während 1 Min. eintropfen lassen und nach 15 Min. Destillation das Ammoniak wie üblich bestimmt. Die erhaltenen Werte stimmen gut mit den errechneten überein. Lysin erleidet keine quantitative oxydative Desaminierung. Mit Histidin wurden etwas zu hohe Werte erhalten.

H. M. Rauen (Frankfurt a. M.)

Duke-Edler, St., **Physiologie des Kammerwassers.** (J. Amer. med. Ass. **137**, H. 15, 1285 bis 1288, 1948.)

Ist das Kammerwasser ein Sekret, ein Filtrat oder ein Dialysat? Die Physiologie des Kammerwassers ist nur unter Berücksichtigung seiner einzelnen Komponenten verständlich.

Die Hälfte des Kammerwassers wird alle 3 Min. durch einen Diffusionsvorgang durch die Iris erneuert. Friedenwald hält das Kammerwasser für ein Sekret des Ciliarkörpers, die Sekretionsmenge wird durch ein Oxydoreduktionspotential erzeugt. Die Kammer wird mit einer Geschwindigkeit von 1—2 cm/Min. mit einem Ausfluß in den Schlemmschen Kanal durchströmt.

Der Austausch von Elektrolyten erfolgt auf dem Wege der Dialyse, wie am Stoffwechsel des Kaliums gezeigt werden konnte. Verschiedene Ionen gelangen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit in das Auge. Chlor- und Natriumionen relativ rasch, Phosphate langsamer. Mit Hilfe radioaktiver Isotopen wurde festgestellt, daß durch die Iris ein Austausch von Ionen stattfindet, die vom inneren Auge durch die Iris rascher dringen als umgekehrt. Wahrscheinlich ist die Iris als semipermeable Membran aufzufassen.

Der Zuckergehalt steigt im blinden Auge an und fällt bei Enucleation des Bulbus, wenn er seiner Gefäßversorgung beraubt ist. Glukose, 3-Methylglukose, Galaktose und Xylose treten mit gleicher Geschwindigkeit in das Auge ein, während Disaccharide verzögert in das Auge eintreten, größere Zuckermoleküle noch langsamer. Durch eine Membran in der hinteren Augenkammer diffundieren Pentosen und Hexosen selektiv.

Die Harnstoffkonzentration im Kammerwasser ist geringer als im Blut. Kreatinin und Harnstoff diffundieren sehr langsam in das Kammerwasser, Alanin und Glycin dagegen rascher. Alle N-haltigen Substanzen gelangen langsamer in das Auge als die Zucker, obwohl ihre Moleküle kleiner sind. Man nimmt an, daß die Passage der Zucker und der Eiweißkörper in verschiedener Weise erfolgt.

Gößwald (Marburg)

Erdös, Th. und O. Snellman-Upsala, **Elektronenmikroskopische Untersuchungen über Myosin, Actin und Actomyosin.** (Biochem. Biophys. Acta **2**, No. 6. 660, 1948.)

Mikrophotographien von Myosin-, Actin- und Actomyosinkristallen wurden mit Hilfe der Goldschattenmethode nach Williams und Wykkoff angefertigt.

Myosinkristalle nach Szent Györgyi dargestellt, zeigen ähnliche Strukturen wie das Tabak-Mosaik-Virus. Sie sind aus langen dünnen Fibrillen zusammengesetzt, die in kleinen Punkten endigen. Kristallnadeln können durch Ultrabeschallung in Fibrillen aufgespalten werden. In wäßriger Lösung erscheint das Myosin in Form verflochtener Fibrillen, in Salzlösungen ist das Myosin als oberflächlicher Eiweißfilm zu erkennen.

G-Actin bildet ausschließlich Kugelformen, wenn Muskelpulver wiederholt mit Azeton behandelt wird. F-Actin wurde in wäßriger $MgCl_2$-Lösung polymerisiert. Die Kristalle zeigen Fadenstrukturen, die aus vielen Einzelpartikeln zusammengesetzt sind.

Synthetisches Actomyosin bildet eine gallertige Masse, die aus dicken, nicht verknäuelten Fäden besteht. Natives Actomyosin ist fast stets mit Myosin verunreinigt. Die Differenzierung dieser Verbindung ist durch einen Myosinfilm erschwert. Bei Zusatz von Adenosintriphosphorsäure verschwindet jegliche Struktur.

Gößwald (Marburg)

Kainer, F.-Reicholzheim, **Über die Verwendung von Polyvinylalkohol in der Medizin.** (Kunststoffe **38**, 203—207, 1948.)

Der reizlos vom Organismus vertragene Polyvinylalkohol findet in der Medizin vielseitige Verwendung. Sein kolloides Verhalten ermöglicht die Verwendung als Zusatz- und Verdickungsmittel in gelösten oder flüssigen Arzneien, beispielsweise den als Blutersatzflüssigkeiten dienenden Infusionslösungen oder Lösungen des blutzuckersenkenden Hormons der Pankreasdrüse. Er ist ferner ein ausgezeichneter Trägerstoff für Arzneien und den früher verwendeten Pflanzenschleimen in vieler Hinsicht überlegen.

Weit besser als die bisher benützten fettsäurehaltigen Substanzen eignet sich Polyvinylalkohol als Depotgrundlage für therapeutisch wirksame Mittel.

In Form von Folien oder imprägnierten Geweben findet Polyvinylalkohol zur Herstellung von Pflastern und Verbandstoffen Verwendung. Infolge seiner leichten bzw. abstufbaren Resorbier-

barkeit eignet sich Polyvinylalkohol zur Herstellung von chirurgischem Nahtmaterial und ist hier den bisher bekannten Stoffen, wie Seide und Catgut, überlegen. Für chirurgische Zwecke kommen aus Polyvinylalkohol hergestellte Röhren für Wunddrainage usw. in Frage. Durch Einführung von Plastikplomben, Infusionsmassen und Versteifungsmitteln aus Polyvinylalkohol können die zur Ausfüllung von Hohlräumen im menschlichen Körper benützten Massen vorteilhaft ersetzt werden, so z. B. zur Versteifung des Mediastinums, zum Ausfüllen von Lungenhohlräumen und zur Stumpfverbesserung nach Enukleation.

Autoreferat

Snellman, O. und Th. Erdös-Upsala, **Untersuchungen des kristallisierten Myosins mit der Ultrazentrifuge.** (Biochem. Biophys. Acta **2**, No. 6, 650, 1948.)

Zu den Untersuchungen wurde ein Myosin verwandt, das nach Szent Györgyi in kristallisierter Form dargestellt wurde. Die Kristalle sind wasserlöslich, unlöslich dagegen in 0,02 M KCl.

Mit Hilfe des Elektronenmikroskops wurden die bei Eiweißkörpern zu erwartenden Eigenschaften einer anisotropen Flüssigkeit nachgewiesen. Die Kristalle bildeten bandartige Strukturen, die aus einzelnen langen Fäden zusammengesetzt waren. Geringe Verunreinigungen beeinflussen die Untersuchungen mit der Ultrazentrifuge nur unwesentlich. Die Sedimentationskonstante war in Veronalwie in Phosphatpuffer = 7,2 Svedberg Einheiten. Bei einer Komponente des untersuchten Materials erfolgte eine raschere Sedimentation. Es handelte sich wahrscheinlich um denaturiertes Eiweiß.

Das mit der Ultrazentrifuge ermittelte Molekulargewicht betrug $1{,}5 \cdot 10^6$. Die Diffusionskonstante hatte im Veronalpuffer den niedrigen Wert von $D = 0{,}5 \cdot 10^{-7}$.

Unter längerer Einwirkung von Harnstoff ging Myosin in eine polydisperse Phase über. Sedimentations- und Diffusionskonstanten änderten sich, die Viskosität verringerte sich auf ein Drittel, das Myosin verlor seine Fähigkeit, Actomyosin zu bilden.

Gößwald (Marburg)

Aten, A. H. W., jr., C. J. Dippel, K. J. Keuning und J. van Dreven **Denaturation und optische Drehung von Proteinen.** (J. Colloid Sci. **3**, 65/66, 1948.)

Verfasser prüfen die Reversibilität von denaturiertem Serumalbumin mittels der optischen Drehung. Durch Erhitzen koaguliertes Eiweiß löst sich leicht in einer 50 proz. Harnstofflösung. Die Dialyse dieser Lösung ergibt eine Eiweißlösung in 5 proz. Harnstoff. Zwischen der optischen Drehung einer solchen Lösung und einer vergleichbaren Lösung nicht denaturierten Serum-Albumins in 5 proz. Harnstofflösung wurde innerhalb der Fehlergrenzen der Versuchsanordnung kein Unterschied gefunden.

E. Gruner (Clausthal)

VII. Technische Kolloidforschung

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe

Reininger, H., **Eine kolloidchemische Theorie über anorganische Bindemittel der Formsande.** (Arch. Metallk. **1**, 63—73, 1947).

Nach einer Beschreibung des Aufbaues der natürlichen Form- und Kernsande, die mehr oder weniger als mit Quarzsand „verdünnte" Tone anzusprechen sind, wird auf deren gießereitechnische Eigenschaften eingegangen. Gasdurchlässigkeit und Scherfestigkeit sind die diesbezüglichen Kriterien, die durch die Eigenschaften des Systems Ton-Wasser geregelt werden: Das plastische Verhalten bzw. die Scherfestigkeit wird bei konstantem Wassergehalt durch die Tonmenge bestimmt, die die Quarzkörnchen miteinander verklebt. Wechselnder Wassergehalt beeinflußt nur den Grad der Quellung. Die Gasdurchlässigkeit sinkt bei konstantem Wassergehalt mit wachsendem Tongehalt, weil damit eine Verquellung der intergranularen kapillaren Zwischenräume erfolgt. Während wenig quellbare Tone das Wasser überwiegend nur mechanisch-physikalisch binden (kapillar und adsorptiv), und hohe Plastizität besitzen, nähern sich die hochquellbaren Tone (z. B. vom Na-Bentonit-Charakter) den echten Gelen mit einem hohen, als „Quellungswasser" bezeichneten Wassergehalt. Diese vollkommene Quellung ist demnach von einem Festigkeitsverlust begleitet. Der Verdichtungsaufwand (Stampfempfindlichkeit) ist also bei wenig quellbaren Tonen (Kaolinen) größer als bei hochquellbaren (Bentoniten). Das um so mehr, je „fetter" (tonreicher) ein Sand ist. Geringer Verdichtungsaufwand und geringe Stampfempfindlichkeit sind die Kriterien von mit hochquellbaren, elastischen Bentonitgelen gebundenen Sanden gegenüber den mit normalem, plastischem Tongel (Verf. spricht von „Tonerdehydrogelen", meint aber Tonhydrogele) gebundenen Sandhaufwerken. Die hochquellbaren Bindetone sind also den wenig quellbaren überlegen. Auch zementgebundene Formsande (z. B. Portlandzement und Sorelzement) fügen sich ähnlichen kolloidchemischen Überlegungen.

Gruner (Clausthal)

Strauch, E. und H. Starck, **Die Bindemittelfabrik „Hydroment Rummelsburg" der Stadt Berlin.** (Technik **3**, 117—122, 1948).

Die auf neuestem technischen Stand gewesenen Rüdersdorfer Portlandzementwerke mit einer Jahreskapazität von 750—800 000 t sind durch die sowjetische Besatzungsmacht völlig abgebaut worden. Die Verwendung des in dem neuen Hydromentverfahren erstmalig benutzten Rohstoffes „Steinkohlenflugasche", der im Durchschnitt noch 35% brennbare Bestandteile, im übrigen aber die weiteren Zementrohstoffe SiO_2, Al_2O_3 und Fe_2O_3 enthält, und transporttechnische Überlegungen geben die Möglichkeit, eine neu zu errichtende Bindemittelfabrik im Weichbilde der Stadt Berlin selbst zu erstellen. Sie wird mit einer anfänglichen Jahresproduktion von 75 000 t zwar nur etwa den 10. Teil des Berliner Verbrauches von 1936 decken, wird aber immerhin die tatsächlichen Zementzuteilungen des Jahres 1947 mit 44 000 t wesentlich übertreffen. Diese an sich ungewöhnliche Maßnahme der Zuführung von „Kalk zur Kohle" (Kalk und andere fehlende Zementbestandteile werden nach Berlin eingeführt) anstelle von „Kohle zu Kalk" wird in der heutigen Zeit damit vollkommen gerechtfertigt. Die technische Aufgabe besteht darin, aus Steinkohlenflugasche, Kalkstein, Rohgips, Sand und Zusatzkohle ein zementähnliches Bindemittel herzustellen. Infolge eines geringen SiO_2-, aber höheren Al_2O_3- + Fe_2O_3-Gehaltes erreicht es zwar die nach DIN 1164 geforderten Eigenschaften nicht ganz, besonders nicht hinsichtlich der Druckfestigkeit, immerhin stellt aber das wegen dieser Abweichungen nicht als „Zement", sondern als „Hydroment" bezeichnete hydraulische Bindemittel, ein hochwertiges Produkt

dar, das zu ähnlichen oder gleichen Zwecken wie Portlandzement verwendet werden kann. Dabei wird es die Aufgabe künftiger Entwicklungsarbeit sein, das Produkt zu verbessern und vor allem die Schwankungen auszugleichen, die durch die nicht völlig gleichmäßige und konstante Zusammensetzung der Flugasche bedingt sind. — Der Gedanke der Verwendung von Steinkohlenflugasche geht auf Versuche zurück, die bis in die Zeit des ersten Weltkrieges zurückreichen. Der Bau des Werkes wurde 1946 begonnen; von den projektierten 2 Schachtöfen mit einer Leistung von je 37500 t pro Jahr wird einer wahrscheinlich 1948 anlaufen.

Gruner (Clausthal)

h) Leim, Gelatine, Stärke

Gratzl, M., **Praktische Fragen der Schmierstoffalterung.** (Technik **3**, 267, 1948).

Die im Maschinenbetrieb auftretenden Veränderungen an Mineralölen werden vom Standpunkt des Praktikers aus behandelt. Schmieröle, welche aus Kohlenwasserstoffen mit ungesättigten Ringen bestehen, sind alterungsfreudig und besitzen damit eine unerwünschte Eigenschaft. Andererseits zeichnen sich gerade diese ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch eine hohe Grenzflächenaktivität aus, welche die Schmierfähigkeit begünstigt. Hier ist ein Kompromiß nötig. Als Formen der Schmierölalterung werden erwähnt: Oxydation, Polymerisation, Kondensation, Spaltung oder Krackung. Das Bild der Alterung wird geformt durch Farbänderungen, Geruchsänderungen, Viskositätssteigerung infolge Kondensation, Rückstandsbildung, Ablagerung, Schlammbildung (Emulsionsbildung Öl-Wasser), Viskositätserniedrigung durch Eindringen von Teilen unverbrannten Treibstoffes, mechanische Verunreinigungen (Schmutz, Metallabrieb). Haase (Frankfurt a. M.)

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen

Müller, Olav, **Über Veränderungen des genuinen Buchenlignins bei der Isolierung.** (Chem. Ber. **81**, 97, 1948).

Der in vorangegangener Arbeit (A. **558**, 164, 1947) beim Chlordioxydabbau von genuiner Buchenligninsubstanz beobachtete Rückstand von Polysaccharidcharakter sowie die Abspaltung von Alkoxylgruppen beim Übergang in Säurelignin konnte bei gleicher Behandlung des Cuproxamlignins nicht nachgewiesen werden, woraus zu schließen ist, daß letzteres gegenüber genuinem Lignin weitgehender verändert ist, als ursprünglich angenommen. Trautvetter (Troisdorf)

Haller, R., **Über die Aufnahme von Kupfersalzen durch vegetabilische Gespinstfasern und durch verschiedene Kunstseidefasern.** (Melliands Textilber. **29**, 168, 1948).

Beim Kochen von Baumwolle oder Kunstseiden (Bemberg-, Viskose-, Azetatkunstseide) in Fehlingscher Lösung wird Kupferoxydul ausgeschieden und die betreffende Faser dadurch gerötet. Führt man die Behandlung bei 60—70° C durch, so nimmt die Faser auch noch Kupfer auf, aber es erfolgt keine Reduktion mehr. Das Kupfer ist hierbei homogen verteilt und gewissen charakteristischen Ionenreaktionen zugänglich. Es scheint in Form seines in der Fehlingschen Lösung kolloid vorliegenden Komplexsalzes wie ein direkter Farbstoff an der Faser adsorbiert zu werden. Geringe Kupfermengen, wie sie beim Kochen in Kupferkesseln von der Wäsche aufgenommen werden, wirken beim Bleichen mit einem der üblichen Oxydationsmittel katalytisch unter Bildung von Oxyzellulose, wodurch die Wäsche geschädigt wird. Diese katalytische Wirkung konnte beim Doppelsalz der Fehlingschen Lösung nicht festgestellt werden.

Teves (Wiesbaden-Kostheim)

Wälchi, O., **Die Einlagerung von Kongorot in Zellulose.** (Holzforschung **1947**, Nr. 1 20—32).

Es wird die Frage nach der Orientierung der auf Zellulose (Ramie) aufgefärbten Kongorotmoleküle in Bezug auf die Faserlängsachse geklärt.

Messungen der Strömungsdoppelbrechung von Kongorotlösungen mit verschiedenem Assoziationsgrad der Kongorotmoleküle ergeben stets positive Strömungsdoppelbrechung. Aus Gründen der Molekülabmessungen ist damit erwiesen, daß die Moleküle mit ihrer Längsachse parallel der Längsachse der Mizelle orientiert sind. Messungen von Doppelbrechung und Dichroismus und die Auswertung der erstmaligen Aufnahme eines Röntgen-Faserdiagramms an Kongorotkriställchen führen zu dem Ergebnis, daß auch hier die Moleküle mit ihrer Längsachse parallel der Kriställchenlängsachse gelagert sind.

Die ungefärbte Faser zeigt Doppelbrechung aber keinen Dichroismus. Die gefärbte Faser nun weist gegenüber der ungefärbten eine erhöhte Doppelbrechung und einen positiven Dichroismus auf. Dies bedeutet die Parallellagerung von Molekülläng sachse des Kongorots zur Faserachse der Zellulose.

Weitere Untersuchungen gelten der Aufklärung der Natur des beim Färben von der Zellulose eingelagerten Kongorotteilchens. Durch das Fehlen der Kongorotinterferenzen auf Röntgenaufnahmen gefärbter Ramiefasern scheidet die Möglichkeit der Einlagerung in kristalliner Form d. h. als Teilchen von einer Größe, die genügend Netzebenen zur Bildung von Röntgeninterferenzen aufweist, aus.

Färbversuche aus Lösungen verschieden großer Kongorotteilchen machen es wahrscheinlich, daß der Farbstoff als Mizelle (10—20 Moleküle, ev. weniger) von der Faser aufgenommen wird. Er wird gerichtet eingelagert, derart daß Molekülläng sachse, Mizellängsachse und Faserlängsachse parallel laufen. Trautvetter (Troisdorf)

q) Kunststoffe

Zöhrer, K. A., **Zur Prüfungstechnik der thermischen Stabilität von Vinylchloridpolymerisaten.** (Kunststoffe **36**, 35, 1946.)

Es wird eine neue Prüftechnik mitgeteilt, die dadurch gekennzeichnet ist, daß ein auf Prüftemperatur erhitzter Luftstrom die gasförmigen Zersetzungsprodukte des in einem Prüfröhrchen erhitzten Polyvinylchlorids mitführt und einer Vorlage mit salpetersaurer Silbernitratlösung zuleitet. Durch diese Anordnung werden Unregelmäßigkeiten und Mängel der bisherigen Verfahren vermieden. Tabellen erläutern die gute Reproduzierbarkeit der so gemessenen Werte, welche mit den praktischen Wärmestabilitäten in der Fertigung gut übereinstimmen.

Trautvetter (Troisdorf)

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 112 und 113 (1949)

O. = Originalarbeit, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, S. = Sammelbericht, T. = Tagungsbericht P.S. = Patente-Sammelber. Die erste, fette, Zahl zeigt den Band (**112** oder **113**) an, die zweite die Seitenzahl.

Ackermann, I., Silikatglas als Trägerfolie für elektronenoptische Anordnungen. R. **113,** 68
— Zur Struktur von Glas. R. **113,** 71
Ahlström, L. u. a. s. v. Euler, H.
Alexander, J., Colloid Chemistry, Kolloid-Chemie. B. **112,** 69.
Alfrey, Tagungsbericht Heidelberg. T. **113,** 134
Altmann, K. I., Casarett, G. W., Masters, R. E. u. a., Hämoglobinsynthese aus Glykokoll, dessen α-Kohlenstoffatom durch radioaktiven Kohlenstoff markiert ist. R. **112,** 189
Aoto, K., s. Matuhasi, T.
Appel, H., Böhm, H., Keil, W. und G. Schiller, Zur Kenntnis der Fette aus Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoff-Atomzahl. R. **113,** 201
Arisz, W. H. Absorption und Transport durch die Tentakeln von Drosera capensis II., III. + IV. R. **112,** 72, 188
— Die aktive und passive Aufnahme von Stoffen durch Vallisneria. R. **112,** 72
Astbury, W. T., Die Wissenschaft von den Fasern. R. **113,** 197
Aten, A. H. W. jr., Dippel, C. J. u. a., Denaturation und optische Drehung von Proteinen. R. **113,** 204
Auerbach, R., Die elektrische Leitfähigkeit fester Dispersoide. O. **112,** 60
— Schallgeschwindigkeit und Kapillarität. O. **113,** 97

Baccaredda, M., s. Natta, G.
Bassi, G., Einfluß einer thermischen Vorbehandlung auf die Korngröße von ausgehärteten Blechen einer Legierung der Gattung Al-Cu-Mg nach kritischer Verformung. R. **113,** 71
Baud, Ch.-A. und Locquin, M., Die Reduktion des Reflexionsvermögens optischer Oberflächen und ihre Anwendung in der Mikroskopie. R. **113,** 195
Baylor, M. R. B. u. a. s. Clark, G. L.
Benezech, Ch. u. a. s. Christol, P.
Bernstorff, H., Betrachtungen zum Reaktionsverlauf des Sinterungsvorganges von Eisenpulvern. R. **113,** 70
Beyerdorfer, K., Tagungsbericht Mosbach. T. **113,** 131
Bingel, J., Die Atomgitterfestigkeit von Kristallen und Metallen. R. **113,** 142
Bladergroen, W., Physikalische Chemie in Medizin und Biologie. B. **113,** 65
Bobeth, W., Das Verhalten der Textilfäden bei Walzenpressung. R. **112,** 186
Bonhoeffer, K. F., Über periodische chemische Reaktionen V. R. **112,** 185
Börsch, H., Tagungsbericht Mosbach. T. **113,** 131
Borries, B., v. Tagungsbericht Mosbach. T. **113,** 131
Boutry, G. A. und Gast, Th. Kunststoffe als optische Gläser. R. **113,** 72
Brass, Kurt, Neueres von Fasern, chemischer Textilveredlung und Farbstoffen I. S. B. **113,** 110
Brauckhoff, H., s. Lochte, Th.
Braune, H. und I. Richter, Zur Thixotropie von Bentonitsuspensionen. O. **113,** 20
Brauner, L. und M., Die Beziehungen zwischen Wasseraufnahme und Oxybiose in lebenden Pflanzengeweben II. R. **112,** 72
— Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Wasserpermeabilität und elektrischer Ladung an Membranmodellen und in lebenden Pflanzenzellen. R. **112,** 71
Brintzinger, H., Die Ionengewichtsbestimmung mit der Dialysenmethode. R. **113,** 68
Broser, W., Die potentiometrische Titration, eine neue Methode zur Molekülgrößenbestimmung von Polyamiden. R. **113,** 68
Brötz, W., Tagungsbericht Göttingen. T. **113,** 129
Buchner, G. und Lüdecke, C., Taschenbuch für die Wachsindustrie. B. **113,** 193
Bullrich, K., Die Streuung des Lichtes in trüber Luft. R. **112,** 186
Buzágh, A. und Szönyi, J., Über die Entstehung und Festigkeit von Oberflächenmembranen an Lösungen. O. **113,** 146

C, siehe auch Z
Cabel, A. u. a., s. Brunerie, G.
Cartwrigt, G. E., Smith, E. L. u. a., Elektrophoretische Serumanalysen normaler u. hypoproteinämischer Schweine. R. **113,** 70
Casarett, G. W. u. a. s. K. I. Altman
Chazal, R. u. a., s. Brunerie, G.
Christol, P. und Lissitzky, S., Untersuchungen über Desaminierungen IV. Hydroxyl- und schwefelhaltige Monoamino-monocarbonsäuren. R. **112,** 188
— Ch. Benezech und S. Lissitzky, Untersuchungen über die Desaminierungen von Aminosäuren, V. Konstante der Desaminierungsgeschwindigkeit in Gegenwart von Jod. R. **112,** 188
Clark, G. L., Quaife, M. L. und Baylor, M. R. B., Elektronenmikroskopische Eiweißstudien einschließlich solcher von Hämocyaninen und Nucleoproteinen. R. **112,** 70
Cooligde, Th. B., s. L. H. Lightfoot
Crank, J., Die Diffusion von Direktfarbstoffen in die Zellulose II. Die Deutung der Messungen der Farbaufnahme. R. **112,** 190
Cremer, E., Tagungsbericht Göttingen. T. **113,** 129
Cupr, V., Die elektrochemische Untersuchung der durch basische Überzüge geschützten Metalle. R. **113,** 71
Curry, M., Bioklimatik. Die Steuerung des gesunden und kranken Organismus durch die Atmosphäre. B. **113,** 194

Dean, R. B. und Moore, A. R., Ein osmotischer Effekt hochmolekularer Lösungen. R. **112,** 189
Debye, P., Tagungsbericht Heidelberg. T. **113,** 134
Deuel, H. und Neukom H., Über die Reaktion von Borsäure und Borax mit Polysaccha-

riden und anderen hochmolekularen Polyoxy-Verbindungen. R. **113,** 200
Dialer, W. und Stabentheimer, W., Über die Beziehungen von Molekulargewicht und Viskosität bei Polyvinylazetaten. R. **112,** 187
Dippel, C. J. u. a., s. Aten A. H. W. jr.
Dobberstein, O. u. a. s. Lauer, K.
Dönges, E. und Fricke, R., Über die Zusammensetzung und Struktur des „Antimonzinnobers" und über die Oberflächenenergie von amorphem Antimontrisulfid. R. **112,** 187
Doolittle, Tagungsbericht Heidelberg, T. **113,** 134
Doty, Tagungsbericht Heidelberg. T. **113,** 134
Dreyer, K. L., Einfluß einer thermischen Vorbehandlung auf die Korngröße von ausgehärteten Blechen einer Legierung der Gattung Al-Cu-Mg nach kritischer Verformung. R. **113,** 140
Driesch, H., Festigkeits- und Dehnungseigenschaften der Glasfäden in Abhängigkeit vom Wässern. R. **113,** 143
Dufrenoy, J., Die pathologische Bedingung der Oxydations-Reduktionssysteme als Kriterion der Schädigung in Pflanzen. R. **112,** 188
Duke-Edler, Stewart, Physiologie des Kammerwassers. R. **113,** 203
Dymtruk, R., s. Klement, R.

Eckardt, A., Über die Veränderungen übermikroskopischer Präparate im Elektronenstrahl. R. **113,** 137
v. Eichborn, J. L., Theorie der kapillaren Flüssigkeitsformen und ihrer Randlinien seit 150 Jahren. O. **112,** 141
Eisenkolb, F., Die Entwicklung der metallkeramischen Lager. R. **113,** 143
— Über die Gewinnung von Eisenpulver und seine Verwendbarkeit. R. **113,** 143
Eistert, B., Chemismus und Konstitution. I. Band. B. **113,** 66
Elöd, E. und Zahn, H., Über die Voraussetzungen des Auftretens von Kautschukelastizität bei Keratinfasern. O. **113,** 10
Elsaesser, V., Die mechanischen Vorgänge beim Spinnprozeß des Kupferkunstseide-Streckspinnverfahrens. O. Teil B **112,** 120; Teil C **113,** 37
Endell, K. †, Über die Natur der tonigen Bindemittel in Formsanden und ihre Bedeutung für die Gießereitechnik. R. **113,** 144
Erdös, Th. und Snellman, O., Elektronenmikroskopische Untersuchungen über Myosin, Actin und Actomyosin. R. **113,** 203
Eucken, A., Tagungsbericht Göttingen. T. **113,** 129
v. Euler, H., Ahlström, L. und Hasselquist, H., Spaltung der Nukleoproteide und Nukleinsäuren aus Leber und Jensensarkom in Gegenwart von Serum normaler und sarkomtragender Ratten. R. **112,** 70
Exner, Bestimmung der aritischen Konzentration der Mizellenbildung der Na-Oleats mit Hilfe des Wien-Effekts. R. **113,** 199

Fischer, H., Plasmolyseform und Mineralsalzgehalt in alternden Blättern I. R. **112,** 71
Follet, A. E., Herstellung und einige Eigenschaften der Hyaluronsäure aus der Nabelschnur des Schweins. R. **112,** 188
Franke, W., Rügge, H. und Gäbelein, K., Zur Dehydrierung der gesättigten Fettsäuren. R. **113,** 202.
Frey-Wyssling, A. und Wuhrmann, K., Zur Optik der Chloroplasten. R. **112,** 71
Fricke, R., Tagungsbericht Göttingen. T. **113,** 129
— Tagungsbericht München. T. **113,** 132
—, s. Dönges, E.
Friz, H., Bericht über die Arbeitstagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Göttingen vom 22. und 23. April 1949. Gelöste und ungelöste Probleme auf dem Gebiete der Kontaktkatalyse. T. **113,** 129
Fronius, St., Die metallkeramischen Werkstoffe im Gleitlagerbau. R. **113,** 143

Gäbelein, K. u. a., s. Franke, W.
Gabler, Zur kristallinen Struktur der Polyamide. R. **113,** 199
Gapp, K., Übersicht über die im Handel befindlichen amerikanischen Kunstfasern. R. **113,** 197
Gast, Th., s. E. Alpers
—, s. Boutry, G. A.
Gee, G., Die Wechselwirkung zwischen Kautschuk und Flüssigkeiten. R. **112,** 191
Geffken, W., Tagungsbericht München. T. **113,** 133
Georg, K., Tagungsbericht München. T. **113,** 132
Ginell, R., Assoziations-Phänomene. II. Theorie der Kettenmoleküle und ihre Anwendung auf die Wasserstoffbindung in gasförmigem Fluorwasserstoff. R. **113,** 198
Graffi, A., s. Vanyo, M.
Gralén, N., s. Lindberg, J.
Granquist, W. T. und Amero, R. C., Adsorption von Stickstoff an Fuller-Erde bei niedrigen Temperaturen. R. **113,** 195
Gratzl, M., Praktische Fragen der Schmierstoffalterung. R. **113,** 205

Haardick, H., Tagungsbericht Mosbach. T. **113,** 131
Haase, G., Bericht über die 23. Glastechnische Tagung am 24. und 25. Mai in München. T. **113,** 132
Haase, L. W., Verhalten von metallischen Werkstoffen gegenüber sehr verdünnten wäßrigen Lösungen. R. **113,** 142
Hadfield, H. R. und Sharing, D. N., Die Anwendung von Chromfarben bei Nylontextilien. R. **112,** 190.
Hahn, F., Bestimmungen des Phosphors eiweißhaltiger Substanzen. R. **113,** 139
Haller, R., Über die Aufnahme von Kupfersalzen durch vegetabilische Gespinstfasern und durch verschiedene Kunstseidefasern. R. **113,** 205
Hamm, R., s. A. Schöberl
Hasman, M., Untersuchung des Verlaufes der Bestimmungskurve in Messungen des Saugkraftpotentials in Pflanzengeweben. R. **112,** 71
Haas, G., Über das Wachstum und die Struktur dünner Oxydschichten auf Aluminium. R. **112,** 183
Hasselquist, H. u. s v. Euler, H.
Hauser, E. A., Experiments in colloid chemistry, Kolloidchemische Experimente. B. **112,** 68
Hedvall, J. A., Tagungsbericht München, T. **113,** 132
— Die Reaktionsfähigkeit fester Stoffe. R. **113,** 142
Heidebroeck, E., Der Begriff „Schmierfähigkeit als Tragfähigkeit". R. **113,** 142
Heise, F., Tagungsbericht Mosbach. T. **113,** 131

Henderson, W. F., s. C. J. B. Thor
Hengstenberg, J. u. Schulz, G. V., Molekulargewichtsbestimmung an Polystyrolem mit Hilfe der Geschwindigkeits-Ultrazentrifuge und des osmotischen Druckes. R. **113**, 67
Hermans, P. H., Contribution to the physics of cellulose fibres. Beitrag zur Physik der Zellulosefasern. B. **112**, 66
Heymann, E. und O'Donnel, I. J., Notiz über Anionenaustausch-Harze. „Säureadsorption" oder „Anionenaustausch". R. **113**, 199
Höber, R., Physical Chemistry of Cells and Tissues, Physikalische Chemie der Zellen und Gewebe. B. **112**, 67
Hofmann, U., Ragoß, A. und Rüdorff, G. u. a., Die Struktur und die Graphitierung von Kohlenstoff. R. **113**, 199
Hoffmann, G., Tagungsbericht Göttingen. T. **113**, 130
Holzapfel, L., Silicone, organische Kieselsäureverbindungen. R. **112**, 192
van Hook, A., Atypische Aggregatumwandlungen und ihre biologische Bedeutung. R. **112**, 189
Houwink, R., Technology of synthetic polymers. (Technologie von synthetischen Polymeren). B. **112**, 182
Hultzsch, K., Grundreaktionen der Phenolharzbildung. R. **112**, 191
Hüttig, G. F., Die theoretischen Grundlagen der Frittungsvorgänge innerhalb von Pulvern. R. **113**, 71
— Abnahme des Gehaltes von Kohlenstoff, Schwefel und Sauerstoff beim Sintern von Eisen. R. **113**, 143

Ibanez, B. u. J., s. Marini, G. B.
Irmak, L. R., Untersuchungen über den Temperaturkoeffizienten der Wasserpermeabilität. R. **112**, 72

Jakob, A., Tagungsbericht Mosbach. T, **113**, 131
Jeannes, A., Schieltz, N. C. u. a. Die Molekularstruktur des Dextrans und verzweigter stärkeartiger Kohlenhydrate. R. **113**, 140
—, Wilham, C. A. u. a. Herstellung und Charakterisierung des Dextrans von Leuconostoc mesenteroides. R. **113**, 140
Jebsen-Marwedel, H., Kapillare Hydrodynamik an löslichen Flüssigkeitspaaren als Folge „negativer Grenzflächenspannung". O. **111**, 51, 1948. Berichtigung **112**, 66, 1949
— Pathologie der Werkstoffe; Beispiel: Glas. R. **113**, 144
Jenckel, E., Tagungsbericht Heidelberg. T, **113**, 133
Jirgenson, B., Viskositätsänderung bei Denaturierung von Sphäroproteinen. R. **113**, 69
Joly, M., Oberflächenviskosität und Molekularstruktur von Eiweißfilmen. R. **113**, 196
Jordan, P., Die Molekülstruktur der Hämocyanine. O. **112**, 7
— Über das Molekül des Tabakmosaikvirus. O. **113**, 2
Jung, F., Tagungsbericht Mosbach. T **113**, 131

Kainer, F., Herstellung von Vinylchlorid. P. S. **113**, 121
— Über die Verwendung von Polyvinylalkohol in der Medizin. R. **113**, 203
Kalauch, C., Der Einfluß der Grenzflächenladung von Membranen auf Vorgänge bei der Dialyse und Elektrodialyse. O. **112**, 21
Kalpers, H., Die Inchromierung von Stahl. R. 113, 70
— Der Stand der Kupferpulvermetallurgie. R. **113**, 143
Kappler, E., Tagungsbericht München. T, **113**, 133
Kern, W., Über die Polymerisation ungesättigter Verbindungen unter biologischen Bedingungen. R. **113**, 138
— Die Autox- und Metallautox-Katalyse der Polymerisation ungesättigter Verbindungen. R. **113**, 139
Kinder, E. u. Recknagel, A. Über Fresnelsche Beugung beim Licht- und Elektronenmikroskop. R. **113**, 68
Kirchberg, H., s. Luyken, W.
Klement, R. und Dymtruk, R., Abtrennung der Phosphorsäure mittels Harzaustauschern (Wofatit) II. R. **113**, 195
— Notiz über das Abtrennen von Oxalsäure und Weinsäure mittels Harzaustauschern (Wofatit). R. **113**, 195
Klemm, H., Auswertung von Oberflächenschichten durch ein neues Schliffverfahren. R. **112**, 190
Kohlschütter, H. W., Tagungsbericht Mosbach. T. **113**, 131
Kolloid-Gesellschaft, Einladung und Vortragsfolge zur Wiederbegründung in Wiesbaden, Oktober 1949. **113**, 73
König, H., Experimente mit Gitterbausteinen des festen Körpers. R. **112**, 184
— Faradayeffekt und Aufbau dünner Eisenschichten. R. **112**, 185
— Tagungsbericht Mosbach. T. **113**, 130
König, W., Anstrichtechnik, S. B. **113**, 141
Kossel, W., Tagungsbericht Mosbach, T. **113**, 131
Kufferath, A., Die Sulfohalogenide als Hilfsmittel der Textilveredlung. R. **113**, 72
Kuhn, R., Über einige Probleme der biochemischen Genetik. R. **112**, 188
Kuhn, W. und Kuhn, H., Steifheit von Fadenmolekülen und deren Bestimmung aus Viskosität und Strömungsdoppelbrechung verdünnter Lösungen. R. **113**, 196
Kuhn, H., s. Kuhn, W.

Laibach, E., Warum wird Kunstseide von Silberfischen (Lepisma saccharina L) gefressen? R. **113**, 144
Lamanna, C. u. a. s. F. W. Putman
Lang, K. u. Wegener, E., Nachweis der komplexen Natur des Kathepsins und Beitrag zur Reinigung einer Komponente (Kathepsin T). R. **113**, 137
Lange, H. u. v. Stackelberg, M., Über Natriumsilikat-Hydrate. R. **113**, 144
Lauer, K., Mansch, W. u. Meske, B., Zur Kenntnis der Zellulosefasern, 9. Mitt. Die elastischen Eigenschaften von Zellulosefasern. O. **112**, 110
—, Wilde, O., u. Dobberstein, O., Zur Kenntnis des Lösungszustandes des Zellulosexanthogenats in Viskosen. O. **112**, 16
Lightfoot, L. H. u. Coolidge, Th. B. Die Verteilung des Kollagens beim Meerschweinchen. R. **113**, 140
Lindberg, J. und Gralén, N., Messung der Reibung zwischen einzelnen Fasern, IV. Ein-

fluß verschiedener Oxydations- und Reduktionsmittel auf die Reibgüte von Wollfasern. R. **113,** 195
Lochte, Th. u. Brauckhoff, H., Untersuchungen über den Wassergehalt des Haares. R. **113,** 139
Loquin, M., s. Baud, Ch.-A.
Lüdecke, C., s. Buchner, G.
Luyken, W. u. Kirchberg, H., Herstellung von Eisenpulver für Sinterkörper aus reinsten Eisenerzkonzentraten. R. **113,** 143
Lichti, H. W., s. Signer R.
Lindemann, B., Tagungsbericht Mosbach. T. **113,** 131
Lissitzky, S. u. a., s. Christol, P.

Machu, W., Chemie und chemische Technologie. B. **113,** 192
Mahl, H., Der Stand der übermikroskopischen Oberflächenabbildung. R. **113,** 136
Mansch, W. u. a. s. Lauer, K.
Marini, G. B., Bettolou u. Juan Ibanez, Chemische Untersuchungen über die chilenischen Algen. R. **113,** 202
Mark, Tagungsbericht Heidelberg. T. **113,** 134
Matuhasi, T. und Aoto, K., Bemerkungen über die Art der Koagulation von Kolloiden-Gruppenkoagulation. R. **113,** 198
May, K., Schwindung und Quellung beim Sintern von Metallen. R. **113,** 70
McBain, J. W. und Sessions, R. F., Die Sorption von Dämpfen durch Zuckerkohle über einen Zeitraum von 20 Jahren. R. **113,** 199
— , s. Mysels, K. J.
Merz, A., Anstrichtechnik. S. B. **113,** 141
Meske, B. u. a. s. Lauer, K.
Miller, A. R., The theory of solutions of high polymers. (Die Theorie der Lösungen der Hochpolymeren). B. **113,** 66
Möllenstedt, Erste Tagung der Deutschen Gesellschaft für Elektronenmikroskopie in Mosbach/Baden. T. **113,** 130
— Silikatglas als haltbare, temperaturbeständige und säurefeste Trägerfolie für Elektroneninterferenzen und Elektronenmikroskopie. R. **113,** 137
— Zur Demonstration von Elektroneninterferenzen und Elektronenmikroskopie. R. **113,** 137
Monné, L., Submikroskopische Strukturtypen des Zytoplasmas. R. **112,** 70
— Die induzierte Doppelbrechung des Gelmantels der Seeigeleier. R. **112,** 71
— Lipoidverteilung, Phasentrennung und Polarität der Zelle. R. **112,** 71
— Über die Doppelbrechung der Kernhülle. R. **112,** 71
— Zytoplasmastruktur und Teilungsmuster des Seeigeleies. R. **112,** 72
Moore, A. R., s. Dean, R. B.
Mühlethaler, K., Elektronenoptische Untersuchungen über den Feinbau von Gelen. R. **113,** 69
Müller, F. H., Thixotrope Zustände bei hochmolekularen Substanzen. O. **112,** 1
Müller, F. H., Apparatelle Methodik zur Bestimmung von Dehnungs-Spannungs-Diagrammen an Einzelfasern unter extremen Bedingungen. O. **112,** 84
— Biegungsversuche an Einzelfasern. Mechanische Kreislaufprozesse (Mechanische Messungen an Einzelfasern II und III). O. **113,** 58, **113,** 82
— Dehnungsversuche an Serien von Einzelfasern unter besonderer Berücksichtigung des Titers. O. **113,** 82
— Über Veränderungen von Fasern nach Quellungs-Kreisprozessen. O. **113,** 91
— Bericht über die Tagung der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk" in Heidelberg, am 2. Juni 1949. T **113,** 133
— Zug-Dehnungsdiagramme mit eingeschobener Entlastung an verschiedenen organischen Fasern und verschiedenen Dehnungsgeschwindigkeiten. V. O. **113,** 159
— Zug-Dehnungsdiagramme mit variierter Temperatur an verschiedenen organischen Fasern und bei verschiedenen Dehnungsgeschwindigkeiten. Messungen an Einzelfasern VI. O. **113,** 166
Müller, O., Über Veränderungen des genuinen Buchenlignins bei der Isolierung. R. **113,** 205
Münster, A., Über eine Ableitung der allgemeinen Gleichung für die Verdünnungsentropie der verdünnten athermischen Lösung. O. **112,** 13
— Über Grundlagen und Ergebnisse der statistischen Theorie makromolekularer Lösungen. R. **113,** 67
— Thermodynamik und Statistik hochmolekularer Lösungen. Kolloid-Z. **111,** 190, Berichtigung: **113,** 135
Mysels, K. J. und McBain, J. W., Leitfähigkeit der Grenzfläche zwischen Pyrexglas und Kaliumchlorid-Lösungen. R. **113,** 195

Natta, G. u. M. Baccaredda, Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Ultraschalls in Makromolekülen. R. **112,** 186
Nelson, M. L. u. Conrad, C. M., Säurehydrolyse-Verfahren zur Bestimmung des kristallinen Anteils der Zellulose. R. **113,** 198
Neuhaus, A., Über orientierte Abscheidungen auf Rohrzucker. R. **112,** 184

O'Donnel, I. J., s. E. Heymann
Oertel, F. und Winzenburger, E. A., Fadenzug und Fadenkurve in Spinntopf. R. **113,** 197

Parson, L., Jute. Handbook of textile technology. No. 4. B. **113,** 135
Pendl, E., Behandlung der Vergiftung durch nitrose Gase. Zur Frage der Anwendbarkeit kolloider Blutersatzflüssigkeiten. R. **112,** 188
Pfeiffer, H. H., Vom heutigen Stande unserer Kenntnis feinbaulicher (leptonischer) Zellstrukturen. R. **112,** 70
— Auflichtmikroskopische Messungen der Anisoptropie-Parameter zur quantitativen Erfassung der Dicke des Plasmalemmas roter Blutzellen. O. **113,** 6
Peter, S., Über die Thixotropie von Graphitsuspensionen in Abhängigkeit von der Korngröße und dem Suspensionsmittel. O. **113,** 29
Philippoff, W., Zur Theorie der Viskosität der Kolloide. Die Beeinflussung der Viskositätszahl durch Lösungsmittel. R. **112,** 186
Podzus, E., Grundlagen und Gesetze der Zerkleinerung, insbesondere von Metallen. R. **113,** 142
Preston, J. M., Faserkunde, Fibre Science, B. **113,** 65
— und Bhat, R. V., Quellungsanisotropie und Doppelbrechung bei Viskosekunstseide. R. **113,** 198
Proskauer, E. S., s. Mark, H. u. a.

Putman, F. W., Lamanna, C. u. Sharp, O. G., Physikochemische Eigenschaften des kristallinen Botulinus-Typ A-toxins. R. **112,** 189

Quaife, M. L. u. a., s. Clark, G. L.

Ragoss, A. u. a., s. U. Hoffmann
Ramsauer, R., Physikalische Probleme der Grenzschichtreibung, Teil III: Verschleiß und Grenzschichtreibung. O. **112,** 26
Rang, O., Tagungsbericht Mosbach. T. **113,** 131
Rashevsky, N., Umriß einer mathematischen Näherung an das Krebsproblem. R. **112,** 70
Rauch, W., Vergleichende physikalische Untersuchungen an Natur- u. Kunstseiden. R. **113,** 68
— Serizingewinnung und einige physikalische-chemische Eigenschaften von Serizinsolen. R. **113,** 202
Rauen, H. M., Über die Intermediärstoffwechsel der Fettsäuren. R. **112,** 190
Recknagel, A., s. Kinder, E.
Rein, H., Polyacrylnitril-Fasern. R. **112,** 192
— Die synthetischen Fasern. Eine Überblick über ihre bisherige und künftige Entwicklung. R. **113,** 196
Reininger, H., Eine kolloidchemische Theorie über anorganische Bindemittel der Formsande. R. **113,** 204
Reitstötter, J., Die derzeitigen Möglichkeiten für einen gewerblichen Rechtsschutz in Deutschland und für Deutsche im Ausland. O. **112,** 162
— Redoxsysteme als Korrosionsschutzmittel für Metalle gegen Angriffe durch Wasser-in-Öl-Emulsionen. R. **112,** 190
Reitz, O., Tagungsbericht Göttingen. T. **113,** 129
Remy, H., Über die Beseitigung von Dämpfen ausströmender Luft durch Kapillarkondensation. I. R. **113,** 198
Reppe, W., Tagungsbericht Heidelberg. T. **113,** 133
Richter, I., s. Braune H.
Riehl, N. u. Trubetzkoy, Über die Diffusion gelöster Stoffe durch semipermeable Wände. R. **112,** 183
Ritzau, G., Die Konstruktion von Legierungen. R. **113,** 142
Römpp, Anorganische Chemie. B. **112,** 183
Rose, L., Moderne Textilfasern. R. **113,** 196
Rozsa, G. u. Staudinger, M., Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Muskelproteinen. R. **113,** 138
Rügge, H. u. a. s. Franke, W.
Ruska, E., Tagungsbericht Mosbach. T. **113,** 130
Ruthemann, G., Tagungsbericht Mosbach. T. **113,** 131

Saechtling, H. J., Chemische Beständigkeit vom Weichmipolam. R. **113,** 72
Samec, M., Isomerie der Amylopektine. R. **112,** 191
Sarx, H. F., Anstrichtechnik, S. B. **113,** 141
Satlow, G., Tagungsbericht München. T. **113,** 132
Schäfer, W., Tagungsbericht Mosbach. T. **113,** 131
Scherzer, O., Tagungsbericht Mosbach. T. **113,** 131
Schieltz, N. C. u. a. s. A. Jeannes
Schikore, W. und Müller, E. G., Adsorptive Reinigung in der Phosphorescenzchemie. I. R. **113,** 200
Schöberl, A. u. Hamm, R., Über die Einwirkung von Papein auf Schafwolle, 1. und 2. Mitt. R. **113,** 137, 138
Schröder, H., Tagungsbericht München. T. **113,** 132
Schulz, G. V. u. Harborth, G., Die Bestimmung des Molekulargewichts und der räumlichen Ausdehnung von Fadenmolekülen nach der Streulichtmethode. R. **113,** 136
— Tagungsbericht Heidelberg. T. **113,** 134
—, s. J. Hengstenberg
Schultz, T. H., Owens, H. S. und Maclay, W. D., Pectinat-Filme. R. **113,** 197
Schwab, G. M., Kristallitorientierung in Anlaufschichten, III. Orientierung von Silberjodid auf Silberbromid. R. **113,** 195
Seeliger, R., Tagungsbericht Mosbach. T. **113,** 131
Sessions, R. F., s. J. W. McBain
Sharing, D. N., s, Hadfield, H. R.
Sharp, O. G. u. a. s. Putman, F. W.
Signer, R. u. Liechti, H, W., Die Bestimmung der Polydispersität von Nitrozellulosen aus der Strömungsdoppelbrechung. R. **112,** 197
Siplet, H., Komrov, S. A. u. a. Die Bestimmung von Muzin im Magensaft. R. **113,** 70
Sippel, A., Die Veränderung von Reißfestigkeit und Polymerisationsgrad bei Kunstfasern durch Bestrahlung und der Zusammenhang dieser Erscheinungen mit dem molekularen Feinbau, insbesondere bei Zellulose. O. **112,** 80
— Die Bestimmung des Kristallitbrückenanteils in makromolekularen Kunstfasern. O. **113,** 74
Sjöstrand, Fr., Eine neue Methode zur Herstellung sehr dünner Objektschnitte für die elektronenmikroskopische Untersuchung von Geweben nebst einigen vorläufigen elektronenmikroskopischen Beobachtungen über den submikroskopischen Bau der Sklettmuskelfaser. R. **112,** 70
Skaupy, F., Sinterverbundstoffe aus Metallen und nichtmetallischen Stoffen, vorzugsweise Oxyden. R. **113,** 143
Slankis, V., Einfluß der Sterilisationstemperatur und -dauer, sowie der Wasserstoffionenkonzentration der Nährlösung auf die Entwicklung isoliert wachsender Tomatenwurzeln. T. **112,** 189
Smith, E. L., s. G. E. Cartwrigt
Snellman, O. und Erdös, Th., Untersuchungen des kristallisierten Myosins mit der Ultrazentrifuge. R. **113,** 204
Späth, W., Die Zähigkeit binärer Flüssigkeitsgemische. O. **113,** 101
— Projektive Darstellung physikalisch-chemischer Prozesse. O. **113,** 170
Stabentheimer, W., s. Dialer, W
Stackelberg, v., M., s. Lange, H.
Stather, F., Gerbereichemie und Gerbereitechnologie. B. **113,** 135
Staudinger, Hj., Über natürliche Glykogene. R. **113,** 138
— Tagungsbericht Heidelberg. T. **113,** 134
Staudinger, M., s. Rosza, G.
Steck, H., Verbundaufbereitung oder Allflotation. R. **113,** 199
Stein, Tagungsbericht Heidelberg, T. **113,** 134
Steigerwald, K. H., Tagungsbericht Mosbach. T. **113,** 131
Steurer, E., Über Eigenschaften und Entstehung von mechanisch modifizierten Hochpolymeren. R. **112,** 187

Stöckling, P., Tagungsbericht Heidelberg. T. **113,** 134
Stranski, I. N., Zur Entstehung von Mosaik- und Blockstrukturen bei Kristallen. R. **112,** 186
Strauch, E. und Strack, H., Die Bindemittelfabrik „Hydromentwerk Rummelsburg" der Stadt Berlin. R. **113,** 204
Stuart, H. A., Tagungsbericht Heidelberg, T. **113,** 134
Swenson, H. A., s. Ward, W. H.
Szönyi, J., s. Buzágh A.

Täufel, K., Dreikohlenstoff-Verbindungen beim Umsatz von Fettsäuren und Fetten. R. **113,** 69
Tezak, B., Über die Charakterisierung der Fällungsmaxima in spezieller Hinsicht auf die Koagulationserscheinungen. R. **112,** 69
Thiele, H., Die Doppelbrechung von Seifensolen. O. **112,** 73
— , Zur Inversion der Doppelbrechung von Seifensolen. O. **113,** 155
Thiessen, P. A., Kennzeichen submikroskopischer Grenzflächenbereiche verschiedenartiger Wirksamkeit. R. **112,** 184
Thor C. J. B. u. Henderson, W. F., Chitinxanthate. R. **113,** 69
Thormann, Fr., s. Wannow, H. A.
Tödt, F., Über den Schutz von Eisenteilen, die mit Seewasser in Berührung stehen, durch galvanische Berührung mit Zink. R. **113,** 71
— Der Einfluß der Oxydhaut auf die Korrosionsgeschwindigkeit, insbesondere des Eisens. R. **113,** 141
Törö, I., Über humorale Regulierung der Speicherung in der Leber. R. **112,** 70
Trubetzkoy, N., s. Riehl, N.

Umstätter, H., Flaschka, H. u. Völker, H., Zur Theorie des Filtereffektes. O. **110,** 214, 1948, Berichtigung **112,** 66, 1949
— Zur Frage der Kavitation. O. **110,** 153, 1948, Berichtigung **112,** 66, 1949
— Zur Kinetik präkristalliner Phasen. O. **110,** 211, 1948, Berichtigung **112,** 66, 1949
— Die Löslichkeitsregel in der Metallkeramik. R. **113,** 142

Vanyo, M. u. Graffi, A., Gewebezüchtungsversuche mit Aszitеskarzinomzellen der Maus. R. **112,** 189
Vieweg, R., Tagungsbericht München. T. **113,** 132
Vogelbach, K. u. a. s. Wieland, Th.

Waeser, B., Kolloidchemisch interessante Metalloide und organische Metallverbindungen I. P. S. **113,** 59
— , Kolloidchemisch interessante Metalle und anorganische Metallverbindungen. II. P. S. **113,** 180
Wagenknecht, Fr., Über die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von ferromagnetischem γ-Eisen(III)-oxyd im hochfrequenten Wechselfeld. O. **112,** 35, Berichtigung **113,** 65
Wagner, H., Anstrichtechnik. S. B **113,** 141
Wälchi, O., Die Einlagerung von Kongorot in Zellulose. R. **113,** 205
Waldschmidt-Leitz, E. u. Günther, E., Bausteinanalyse des Clupeins und Salmins. R. **113,** 69
Wannow, H. A. u. Thormann, Fr, Beitrag zur Bestimmung der Kettenlängenverteilung der Zellulose. O. **112,** 94
Ward, W. H., H. A. Swensonu. a., Elektrophoretische Beweglichkeit und Fraktionierung von Natriumpektinaten. R. **112,** 186
Weber, R. Eigenschaften und Anwendung metallischer Gleitlagerwerkstoffe. R. **113,** 141
Wegener, E., s. K, Lang
Weiner, R., Die Korrosion von Silber durch Brom. R. **113,** 71
Weise, H., Anstrichtechnik. S. B. **113,** 141
Weiß, K., Tagungsbericht München. T. **113,** 132
Weißler, A., Bemerkungen über den Einfluß von Ultraschallwellen auf die Bildung von kolloidem Schwefel. R. **113,** 198
Wendlandt, R., Tagungsbericht Göttingen. T. **113,** 130
Wicke, E., Tagungsbericht Göttingen. T. **113,** 129
Wickert, K., Neue Gesichtspunkte über die Zerstörung der Metalle durch Lokalelemente. R. **113,** 141
Wieland, Th., Vogelbach, K. u. a., Das Verhalten der Aminosäuren gegenüber Natriumchlorid und ihre quantitative Desamierung mit Hypochlorit. R. **113,** 203
Wiersum, L. K., Eine Methode zur Durchströmung der Holzgefäße in der Wurzel in Verbindung mit dem Stofftransport in radialer Richtung. R. **112,** 72
Wilber, Ch. G., Einige physikalische Eigenschaften der Vakuolenmembranen in Pelomyxa carolinensis. R. **112,** 189
Wilde, O. u. a., s. Lauer, K.
Wilham, C. A. u. a., s. A. Jeannes
Winzenburger, E. A., s. Oertel, F.
Wirth, J. H., Anstrichtechnik, S. B. **113,** 141
Wolf, W., Zu der metallkeramischen Verarbeitung von Zinkpulver. R. **113,** 143
Wolpers, C., Die Querstreifung der kollagenen Bindegewebsfibrille. R. **112,** 70
— Kollagenquerstreifung und Hitzeschrumpfung. R. **112,** 185
— Das Scheiben- und das Lamellarstadium der Kollagenquerstreifung. R. **113,** 139
— Tagungsbericht Mosbach. T. **113,** 131
Wuhrmann, K., s. Frey-Wyssling, A.
Würstlin, F., Dielektrische Bestimmung der Solvathülle von weichgemachtem Polyvinylchlorid. O. **113,** 18

Zahn, H., Zur Elektronenmikroskopie der Naturseide. O. **112,** 91
— und Brauckhoff, H., Über die Fixierung von Keratinfasern. R. **113,** 140
— , s. Elöd, E.
— Über die Erweichungstemperatur verschiedener Faserkeratine. O. **113,** 157
Zart, A., Die wirtschaftliche Entwicklung der Kunstfaserindustrie in den letzten Jahren und ihre weiteren Aussichten. R. **113,** 144
Zeerleder, A., v., Technologie der Leichtmetalle. B. **113,** 135
Zeidler, G., Anstrichtechnik. S. B. **113,** 141
Zöhrer, K. A., Zur Prüftechnik der thermischen Stabilität von Vinychloridpolymerisaten. R. **113,** 207
Zwergal, A., Die Rolle der Kohlenwasserstoffe bei der Herstellung synthetischer Fettprodukte durch Oxydation in Deutschland. O. **112,** 168

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 112 und 113 (1949)

O. = Originalarbeit, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, S. = Sammelbericht, T. = Tagungsbericht P.S.=Patente-Sammelber. Die erste, fette, Zahl zeigt den Band (**112** oder **113**) an, die zweite die Seitenzahl.

Aggregatumwandlung, atypische — und ihre biologische Bedeutung, van Hook. R. **112,** 189

Aluminium, über das Wachstum und die Struktur dünner Oxydschichten auf —, Hass. R. **112,** 183

Algen, chemische Untersuchungen über die chilenischen —, Marini und Ibanez. R. **113,** 202

Aminosäuren, das Verhalten der — gegenüber Natriumchlorid und ihre quantitative Desaminierung mit Hypochlorid, Wieland, Vogelbach u. a. R. **113,** 203

Aminosäuren, Untersuchungen über die Desaminierung von —. V. Konstante der Desaminierungsgeschwindigkeit in Gegenwart von Jod. Christol, Benezech u. a. R. **112,** 188

Amylopektine, Isomerie der —, Samec. R. **112,** 191

Anlaufschichten, Kristallorientierung in — II. Orientierung von Silberjodid und Silberbromid, Schwab. R. **113,** 195

Anorganische Bindemittel der Formsande, eine kolloidchemische Theorie über —, Reininger. R. **113,** 204

Anorganische Chemie, Römpp. B. **112,** 183

Anstrichtechnik, Sammelbericht: Zeidler, König, Merz, Wagner, Sarx, Weise, Wirth. S. B. **113,** 141

„Antimonzinnober", über die Zusammensetzung und Struktur des — und über die Oberflächenenergie von amorphem Antimontrisulfid, Dönges und Fricke. R. **112,** 187

Assoziations-Phänomene. II. Theorie der Kettenmoleküle und ihre Anwendung auf die Wasserstoffbindung in gasförmigen Fluorwasserstoff, Ginell. R. **113,** 198

Atomgitterfestigkeit von Kristallen und Metallen, Bingel. R. **113,** 142

Austauscher Wofatit, Notiz über das Abtrennen von Oxalsäure und Weinsäure mittels Harz- —, Klement und Dymtruk. R. **113,** 195

Austauscher Wofatit, Abtrennung der Phosphorsäure mittels Harz- —. II. Quantitative Abtrennung von Natrium, Klement und Dymtruk. R. **113,** 195

Bindegewebsfibrille, die Querstreifung der kollagenen — Wolpers. R. **112,** 70

Bindemittel, über die Natur der tonigen — in Formsanden und ihre Bedeutung für die Gießereitechnik, Endell. R. **113,** 144

Biochemische Genetik, über einige Probleme der —, Kuhn. R. **112,** 188

Bioklimatik. Die Steuerung des gesunden und kranken Organismus durch die Atmosphäre, Curry. B. **113,** 194

Blutersatzflüssigkeiten, Behandlung der Vergiftung durch nitrose Gase. Zur Frage der Anwendbarkeit kolloider —, Pendl. R. **112,** 188

Blutzellen, auflichtmikroskopische Messungen der Anisotropie-Parameter zur quantitativen Erfassung der Dicke des Plasmalemmas roter —, Pfeiffer. O. **113,** 6

Borsäure und Borax, über die Reaktion von — mit Polysacchariden und anderen hochmolekularen Polyoxy-Verbindungen, Deuel und Neukom. R. **113,** 200

Botulinus-Typ A-toxin. Physikochemische Eigenschaften des kristallinen —, Putman, Lamanna u. a. R. **112,** 189

Chemie und chemische Technologie, Machu. B. **113,** 192

Chemische Reaktionen, über periodische —, V., Bonhoeffer. R. **112,** 185

Chemismus und Konstitution. I. Band, Eistert. B. **113,** 66

Chitinxanthate, Thor und Henderson. R. **113,** 69

Chloroplasten, Optik der —, Frey-Wyssling und Wuhrmann. R. **112,** 71

Chromfarben, die Anwendung von — bei Nylontextilien, Hadfield und Sharing. R. **112,** 190

Clupein und Salmin, Bausteinanalyse des —, Waldschmidt-Leitz und Günther. R. **113,** 69

Dextran, die Molekularstruktur des —, und verzweigter stärkeartiger Kohlenhydrate, Jeannes und Schieltz. R. **113,** 140

Dextran, Herstellung und Charakterisierung des — von Leuconostoc mesenteroides, Jeannes, Wilham. R. **113,** 140

Dialyse, der Einfluß der Grenzflächenladung von Membranen auf Vorgänge bei der — und Elektrodialyse, Kalauch. O. **112,** 21

Diffusion gelöster Stoffe durch semipermeable Wände, über die —, Riehl und Trubetzkoy. R. **112,** 183

Drosera capensis, Absorption und Transport durch die — Tentakeln von — II., III. + IV, Arisz. R. **112,** 72, 188

Doppelbrechung, über die — der Kernhülle Monné. R. **112,** 71

Elektrische Leitfähigkeit fester Dispersiode, Auerbach. O. **112,** 60

Elektroneninterferenz, zur Demonstration von — und Elektronenmikroskopie. Möllenstedt. R. **113,** 137

Elektronenmikroskopie, Silikatglas als haltbare, temperaturbeständige und säurefeste Trägerfolie für Elektroneninterferenzen und —, Möllenstedt. R. **113,** 137

Elektronenmikroskopie, Silikatglas als Trägerfolie für elektronenoptische Anordnungen, Ackermann. R. **113,** 68

Elektronenmikroskopische Eiweißstudien einschließlich solcher von Hämocyaninen und Nucleoproteinen, Clark, Quaife u. a. R. **112,** 70
Eisen(III)-oxyd, über die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von ferromagnetischem γ — im hochfrequenten Wechselfeld, Wagenknecht. O. **112,** 35
Eisenpulver, über die Gewinnung von — und seine Verwendbarkeit, Eisenkolb. R. **113** 143
Eisenschichten, Faradayeffekt und Aufbau dünner —, König. R. **112,** 185
Eisenteile, über den Schutz von —, die mit Seewasser in Berührung stehen durch galvanische Berührung mit Zink, Tödt. R. **113,** 71
Eiweißfilme, Oberflächenviskosität und Molekularstruktur von —, Joly. R. **113,** 196
Eiweißhaltige Substanz, Bestimmungen des Phosphors —, Hahn. R. **113,** 139

Fadenmoleküle, Steifheit von — deren Bestimmung aus Viskosität und Strömungsdoppelbrechung verdünnter Lösungen, Kuhn und Kuhn. R. **113,** 196
Fadenzug und Fadenkurve im Spinntopf, Oertel und Winzenburger. R. **113,** 197
Fällungsmaxima, über die Charakterisierung der — in spezieller Hinsicht auf die Koagulationserscheinungen, Težak. R. **112,** 69
Fasern, Biegungsversuche an Einzel- — II., Müller. O. **113,** 58
Fasern, Dehnungsversuche an Serien von Einzel- — unter besonderer Berücksichtigung des Titers. (Mechanische Messungen an Einzelfasern III), Müller. O. **113,** 82
Fasern, apparatelle Methodik zur Bestimmung von Dehnungs-Spannungsdiagrammen an Einzel- — unter extremen Bedingungen, Müller. O. **112,** 84
Fasern, über Veränderungen von — nach Quellungs-Kreisprozessen, Müller. O. **113,** 91
Fasern, die synthetischen —. Ein Überblick über ihre bisherige und künftige Entwicklung, Rein. R. **113,** 196
Fasern, Wissenschaft von den —, Astbury. R. **113,** 197
Fasern, Über die Aufnahme von Kupfersalzen durch vegetabilische Gespinst- — und durch verschiedene Kunstseidefasern, Haller. R. **113,** 205
Fasern, Zug-Dehnungsdiagramme mit eingeschobener Entlastung an verschiedenen organischen — und verschiedenen Dehnungsgeschwindigkeiten, Müller. O. **113,** 159
Fasern, Zug-Dehnungsdiagramme mit variierter Temperatur an verschiedenen organischen — und bei verschiedenen Dehnungsgeschwindigkeiten. Messungen an Einzelfasern. VI., Müller. O. **113,** 166
Faserkeratine, über die Erweichungstemperatur verschiedener —, Zahn. O. **113,** 157
Faser-Kunde, Fibre Science, Preston. B. **113,** 65
Fasern, neueres von —, chemischer Textilveredlung und Farbstoffen, Brass. S. B. **113,** 110
Feste Stoffe, die Reaktionsfähigkeit —, Hedvall. R. **113,** 142
Fette aus Fettsäuren, Kenntnis der — mit ungerader Kohlenstoffatomzahl, Appel, Böhm, Keil u. a. R. **113,** 201
Fettprodukte, die Rolle der Kohlenwasserstoffe bei der Herstellung synthetischer — durch Oxydation in Deutschland. Zwergal. O. **112,** 162
Fettsäuren und Fette, Dreikohlenstoff-Verbindungen beim Umsatz von —, Täutel. R. **113,** 69
Fettsäuren, zur Dehydrierung der gesättigten —, Franke, Rügge u. a. R. **113,** 202
Flotation, Verbundaufbereitung oder All- —, Steck. R. **113,** 199
Flüssigkeitsgemische, die Zähigkeit binärer —, Späth. O. **113,** 101
Frittungsvorgänge, die theoretischen Grundlagen der — innerhalb von Pulvern, Hüttig. R. **113** 71
Fuller-Erde, Adsorption von Stickstoff an — bei niedrigen Temperaturen, Granquist und Amero. R. **113,** 195

Gele, elektronenoptische Untersuchungen über den Feinbau von —, Mühlethaler. R. **113,** 69
Gerbereichemie und Gerbereitechnologie, Stather. B. **113,** 135
Gewebezüchtungsversuche mit Asziteskarzinomzellen der Maus, Vanyo und Graffi. R. **112,** 189
Gitterbausteine, Experimente mit — des festen Körpers. König. R. **112,** 184
Glas, Pathologie der Werkstoffe; Beispiel: —, Jebsen-Marwedel. R. **113,** 144
Glas, zur Struktur von —, Ackermann. R. **113,** 71
Glasfäden, Festigkeits- und Dehnungseigenschaften der — in Abhängigkeit vom Wässern, Driesch. R. **113,** 143
Gleitlagerwerkstoffe, Eigenschaften und Anwendung metallischer —, Weber. R. **113,** 141
Grenzfläche, Leitfähigkeit auf — zwischen Pyrexglas und Kaliumchlorid-Lösungen, Mysels und McBain. R. **113,** 195
Grenzflächenbereiche, Kennzeichnung submikroskopischer — verschiedenartiger Wirksamkeit, Thiessen. R. **112,** 184
Grenzschichtreibung, physikalische Probleme der —, Teil III: Verschleiß und Grenzschichtreibung, Ramsauer. O. **112,** 26

Haar, Untersuchungen über den Wassergehalt des —, Lochte und Braukhoff. R. **113,** 139
Hämocyanine, die Molekülstruktur der —, Jordan. O. **112,** 7
Hämoglobinsynthese aus Glykokoll, dessen α-Kohlenstoffatom durch radioaktiven Kohlenstoff markiert ist, Altman, Casarett u. a. R. **112,** 189
Hochmolekulare Lösungen, Thermodynamik und Statistik —, Münster. Koll.-Z. **111**/190 (1948). Berichtigung: **113**/135
Hochpolymere, die —, Les hauts polymers, Internationales Kolloquium vom Centre National de la Recherche Scientifique. B. **113,** 135
Hochpolymere, die Theorie der Lösungen der —. (The theory of solutions of high polymers), Miller. B. **113,** 66

Hochpolymere, über Eigenschaften und Entstehung von mechanisch modifizierten —, Steurer. R. **112,** 187
Holzgefäße, eine Methode zur Durchströmung der — in der Wurzel in Verbindung mit dem Stofftransport in radialer Richtung, Wiersum. R. **112,** 72
Hyaluronsäure, Herstellung und einige Eigenschaften der — aus der Nabelschnur des Schweines, Follett. R. **112,** 188
„Hydromentwerk Rummelsburg" der Stadt Berlin, die Bindemittelfabrik, Strauch und Strack. R. **113,** 204
Hydroxylsäure, — und schwefelhaltige Monoamino-monocarbonsäuren. IV. Untersuchungen über Desaminierungen, Cristol und Lissitzky. R. **112,** 188

Intermediärstoffwechsel, über die — der Fettsäuren, Rauen. R. **112,** 190
Ionengewichtsbestimmung mit der Dialysenmethode, Brintzinger. R. **113,** 68

Jute, Handbook of textile technology No. 4, Parson. **113,** 135

Kammerwasser, Physiologie des —, Duke-Edler und Stewart. R. **113,** 203
Kapillare Flüssigkeitsformen, Theorie der — und ihrer Randlinien seit 150 Jahren, v. Eichborn. O. **112,** 141
Kapillarkondensation, über die Beseitigung von Dämpfen ausströmender Luft, durch —, I. Remy. R. **113,** 198
Kautschuk, die Wechselwirkung zwischen — und Flüssigkeiten, Gee. R. **112,** 191
Keratinfasern, über die Voraussetzungen des Auftretens von Kautschukelastizität bei —, Elöd und Zahn. O. **113,** 10
Keratinfasern, über die Fixierung von —, Zahn und Brauckhoff. R. **113,** 140
Koagulation, Bemerkungen über die Art der — von Kolloiden; — Gruppenkoagulation, Matuhasi und Aoto. R. **113,** 198
Kohlenstoff, die Struktur und die Graphitierung von —, Hoffmann, Ragoss und Rüdorff. R. **113,** 199
Kollagen, die Verteilung des — beim Meerschweinchen, Lifhtfoot und Coolidge. R. **113,** 140
Kollagenquerstreifung, das Scheiben- und das Lamellarstadium der —, Wolpers. R. **113,** 139
Kollagenquerstreifung und Hitzeschrumpfung, Wolpers. R. **112,** 185
Kolloid-Chemie, Colloid Chemistry, Alexander. B. **112,** 68
Kolloidchemische Experimente. Experiments in colloid chemistry, Hauser. B. **112,** 68
Korrosion von Silber durch Brom, Weiner. R. **113,** 71
Korrosionsgeschwindigkeit, der Einfluß der Oxydhaut auf die —, insbesondere des Eisens, Tödt. R. **113,** 141
Korrosionsschutzmittel, Redoxsysteme als — für Metalle gegen Angriffe durch Wasser-in-Öl-Emulsionen, Reitstötter. R. **112,** 190
Krebsproblem, Umriß einer mathematischen Näherung an das —, Rashevsky. R. **112,** 70
Kristalle zur Entstehung von Mosaik- und Blockstrukturen bei —, Stranski. R. **112,** 186
Kupferkunstseide-Streckspinnverfahren, die mechanischen Vorgänge beim Spinnprozeß des — Elsaesser. O. Teil B **112,** 120; Teil C **113,** 37
Kupferpulvermetallurgie, der Stand der —, Kalpers. R. **113,** 143
Kunstfasern, amerikanische, Übersicht über die im Handel befindlichen —, Gapp. R. **113,** 197
Kunstfasern, die Bestimmung des Kristalitbrückenanteils in makromolekularen —, Sippel. O. **113,** 74
Kunstfasern, die Veränderung von Reißfestigkeit und Polymerisationsgrad bei — durch Bestrahlung und der Zusammenhang dieser Erscheinungen mit dem molekularen Feinbau, insbesondere bei Zellulose. Sippel. O. **112,** 80
Kunstfaserindustrie, Entwicklung in den letzten Jahren und ihre weiteren Aussichten, Zart. R **113,** 144
Kunstseide, warum wird — von Silberfischen (Lepisma saccharina L.) gefressen? Laibach. R. **113,** 144
Kunststoffe als optische Gläser, Boutry und Gast. R. **113,** 72
Kunststoff-Fertigerzeugnisse, über die Verwendung von Trikesylphosphat in —. Ein Beitrag zur Frage über die „Giftigkeit von Igeliten", Berger. R. **113,** 207

Leber, humorale Regulierung der Speicherung in der — Törö. R. **112,** 70
Legierung der Gattung Al-Cu-Mg, Einfluß einer thermischen Vorbehandlung auf die Korngröße von ausgehärteten Blechen einer —, Bassi. R. **113,** 71
Legierungen, die Konstruktion von —, Ritzau. R. **113,** 142
Legierung, Korngröße, Einfluß einer thermischen Vorbehandlung auf die Korngröße von ausgehärteten Blechen einer Legierung der Gattung Al-Cu-Mg nach kritischer Verformung, Dreyer. R. **113,** 141
Leichtmetalle, Technologie der —, Zeerleder. B. **113,** 135
Lokalelemente, neue Gesichtspunkte über die Zerstörung der Metalle durch —, Wikkert. R. **113,** 141

Makromolekulare Lösungen, über Grundlagen und Ergebnisse der statistischen Theorie —, Münster. R. **113,** 67
Metalle, Schwindung und Quellung beim Sintern von —, May. R. **113,** 70
Metalle, die elektrochemische Untersuchung durch basische Überzüge geschützter —, Cupr. R. **113,** 71
Metalle, Grundlagen und Gesetze der Zerkleinerung, insbesondere von —, Podzus. R. **113,** 142
Metalle, kolloidchemisch interessante — und anorganische Metallverbindungen II, Waeser. P. S. **113,** 180
Metallkeramik, die Löslichkeitsregel in der —, Umstätter. R. **113,** 142
Metallkeramische Lager, die Entwicklung der —, Eisenkolb. R. **113,** 143
Metallkeramische Werkstoffe, die — im Gleitlagerbau, Fronius. R. **113,** 143

Metalloide, kolloidchemisch interessante — und organische Metallverbindungen I., Waeser. P. S. **113,** 59
Mikroskop, Fresnelsche Beugung beim Licht- und Elektronen- — Kinder und Recknagel. R. **113,** 68
Muskelproteine, elektronenmikroskopische Untersuchungen an —, Rozsa und Staudinger. R. **113,** 138
Muzin, die Bestimmung von — im Magensaft, Siplet, Komrov u. a. R. **113,** 70
Myosin, Actin und Actomyosin, elektronenmikroskopische Untersuchungen über —, Erdös und Snellman. R. **113,** 203
Myosin, Untersuchungen des kristallisierten — mit der Ultrazentrifuge Snellman und Erdös. R. **113,** 204

Natriumpektinate, elektrophoretische Beweglichkeit und Fraktionierung von —, Ward, Swenson u. a. R. **112,** 186
Natriumsilikat-Hydrate, Lange und v. Stackelberg. R. **113,** 144
Naturseide, zur Elektronenmikroskopie der —, Zahn. O. **112,** 91
Natur- und Kunstseide, vergleichende physikalische Untersuchungen an —, Rauch. R. **113,** 68
Nitrozellulose, die Bestimmung der Polydispersität von — aus der Strömungsdoppelbrechung. Signer und Liechti. R. **112,** 187
Nukleoproteide und Nukleinsäure, Spaltung der — aus Leber und Jensensarkom in Gegenwart von Serum normaler und sarkomtragender Ratten, v. Euler, Ahlström und Hasselquist. R. **112,** 70

Oberflächenmembrane, über die Entstehung und Festigkeit von — an Lösungen, Buzágh und Szönyi. O. **113,** 146
Oberflächenschichten, Auswertung von — durch ein neues Schliffverfahren, Klemm. R. **112,** 190
Orientierte Abscheidungen auf Rohrzucker, Neuhaus. R. **112,** 184
Osmotischer Effekt, ein — hochmolekularer Lösungen, Dean und Moore. R. **112,** 189
Oxydations-Reduktionssysteme, die pathologische Bedingung der — als Kriterion der Schädigung in Pflanzen, Dufrenoy. R. **112,** 188

Pectinat-Filme, Schultz, Owens und Maclay. R. **113,** 197
Pflanzengewebe, die Beziehungen zwischen Wasseraufnahme und Oxybiose in lebenden — II., Brauner. R. **112,** 72
Pflanzengewebe, Untersuchung des Verlaufes der Bestimmungskurve in Messungen des Saugkraftpotentials in —, Hasman. R. **112,** 71
Pflanzenzellen, Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Wasserpermeabilität und elektrischer Ladung an Membranmodellen und in lebenden —, Brauner. R. **112,** 71
Phenolharzbildung, Grundreaktionen der —, Hultzsch. R. **112,** 191
Phosphorescenzchemie, Adsorptive Reinigung in der —, I. Schikore und Müller. R. **113,** 200
Physikalisch-chemische Prozesse, projektive Darstellung —, Späth. O. **113,** 170
Physikalische Chemie der Zellen und Gewebe, Höber. B. **112,** 67
Physikalische Chemie in Medizin und Biologie, Bladergroen. B. **113,** 65
Plasmolyseform und Mineralsalzgehalt in alternden Blättern I., Fischer. R. **112,** 71
Plastische Massen, die Wissenschaft der —, The Science of Plastics, Mark und Proskauer. B. **113,** 193
Polyacrylnitril-Faser, die —, Rein. R. **112,** 192
Polyamide, die potentiometrische Titration, eine neue Methode zur Molekülgrößenbestimmung von —, Broser. R. **113,** 68
Polymere, Technologie von synthetischen —. (Technology of synthetic polymers), Houwink. B. **112,** 182
Polymerisation, Autox- und Metallautox-Katalyse der — ungesätigter Verbindungen, Kern. R. **113,** 139
Polymerisation ungesättigter Verbindungen unter biologischen Bedingungen, Kern. R. **113,** 138
Polystryrole, Molekulargewichtsbestimmungen an — mit Hilfe der Geschwindigkeits-Ultrazentrifuge und des osmotischen Drucks, Hengstenberg und Schulz. R. **113,** 67
Polyvinylalkohol, über die Verwendung von — in der Medizin, Kainer. R. **113,** 203
Polyvinylazetate, über die Beziehungen von Molekulargewicht und Viskosität bei —, Dialer und Stabentheimer. R. **112,** 187
Polyvinylchlorid, Dielektrische Bestimmung der Solvathülle von weichgemachtem —, Würstlin. O. **113,** 18
Proteine, Viskositätsänderungen bei Denaturierung von Sphäro- —, Jirgenson. R. **113,** 69
Proteine, Denaturation und optische Drehung von —, Aten, Dippel u. a. R. **113,** 204

Rechtsschutz, die derzeitigen Möglichkeiten für einen gewerblichen — in Deutschland und für Deutsche im Ausland, Reitstötter. O. **112,** 162
Reflexionsvermögen optischer Oberflächen, die Reduktion des — und ihre Anwendung in der Mikroskopie, Baud und Locquin. R. **113,** 195

Säureadsorption oder Anionenaustausch, Notiz über Anionenaustauschharze, Heymann und O'Donnel. R. **113,** 199
Schallgeschwindigkeit und Kapillarität, Auerbach. O. **113,** 97
Schmierfähigkeit als Tragfähigkeit, der Begriff —, Heidebroeck. R. **113,** 142
Schmierstoffalterung, praktische Fragen der —, Gratzl. R. **113,** 205
Seeigeleier, die schützende Wirkung von Kationen auf das Membranbildungsvermögen von —, Dean, Moore. R. **112,** 189
Seifensole, die Doppelbrechung von —, Thiele. O. **112,** 73
Seifensole, zur Invasion der Doppelbrechung von —, Thiele. O. **113,** 155
Serumanalysen, elektrophoretische — normaler und hypoproteinämischer Schweine, Cartwrigt und Smith u. a. R. **113,** 70
Sinterverbundstoffe aus Metallen und nichtmetallischen Stoffen, vorzugsweise Oxyden, Skaupy. R. **113,** 143

Silicone, organische Kieselsäure-Verbindungen, Holzapfel. R. **112,** 192
Sintern von Eisen, Abnahme des Gehaltes von Kohlenstoff, Schwefel und Sauerstoff beim —, Hüttig. R. **113,** 143
Skelettmuskelfaser, eine neue Methode zur Herstellung sehr dünner Objektschnitte für die elektronenmikroskopische Untersuchung von Geweben nebst einigen vorläufigen elektronenmikroskopischen Beobachtungen über den submikroskopischen Bau der —, Sjöstrand. R. **112,** 70
Sorption von Dämpfen durch Zuckerkohle über einen Zeitraum von 20 Jahren, McBain und Sessions. R. **113,** 199
Stahl, die Inchromierung von —, Kalpers. R. **113,** 70
Sterilisationstemperatur, Einfluß der — und -dauer, sowie der Wasserstoffionenkonzentration der Nährlösung auf die Entwicklung isoliert wachsender Tomatenwurzeln, Slankis. R. **112,** 189
Streuung des Lichtes, die — in trüber Luft, Bullrich. R. **112,** 186
Struktur der Polyamide, zur kristallinen —, Gabler. R. **113,** 199

Tabakmosaikvirus, über das Molekül des —, Jordan. O. **113,** 2
Tagungsbericht: Bunsentagung Göttingen, 22. und 23. April 1949, Gelöste und ungelöste Probleme auf dem Gebiete der Kontaktkatalyse, Friz. T. **113,** 129
Tagungsbericht: 23. Glastechnische Tagung in München am 24.—25. Mai, Haase. T. **113,** 132
Tagungsbericht Mosbach: erste Tagung der Deutschen Gesellschaft für Elektronenmikroskopie in Mosbach/Baden, Möllenstedt. T. **113,** 130
Textilfäden, das Verhalten der — bei Walzenpressung, Bobeth. R. **112,** 186
Textilfasern, moderne, Rose. R. **113,** 196
Textilveredlung, die Sulfohalogenide als Hilfsmittel der —, Kufferath. R. **113,** 72
Thixotrope Zustände bei hochmolekularen Substanzen, Müller. O. **112,** 1
Thixotropie, über die — von Graphitsuspensionen in Abhängigkeit von der Korngröße und dem Suspensionsmittel, Peter. O. **113,** 29
Thixotropie von Bentonitsuspensionen, zur — Braune und Richter. O. **113,** 20

Übermikroskopische Oberflächenabbildung, der Stand der —, Mahl. R. **113,** 136
Übermikroskopische Präparate, über die Veränderungen — im Elektronenstrahl, Ekkardt. R. **113,** 137
Ultraschallfortpflanzungsgeschwindigkeit; die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Ultraschalls in Makromolekülen, Natta und Baccaredda. R. **112,** 186
Ultraschallwellen, Bemerkungen über den Einfluß von — auf die Bildung von kolloidem Schwefel, Weissler. R. **113,** 198
Vakuolenmembranen, einige physikalische Eigenschaften der — in Pelomyxacarolinensis, Wilber. R. **112,** 189
Vallisneria, die aktive und passive Aufnahme von Stoffen durch —, Arisz. R. **112,** 72
Verdünnungsentropie, über eine Ableitung der allgemeinen Gleichung für die — der verdünnten athermischen Lösung, Münster. O. **112,** 13
Vinylchlorid, Herstellung von —, Kainer. P. S. **113,** 121
Vinylchloridpolymerisate, zur Prüftechnik der thermischen Stabilität von —, Zöhrer. R. **113,** 205
Viskosekunstseide, Quellungsanisotropie und Doppelbrechung bei —, Preston und Bhat. R. **113,** 198
Viskosität der Kolloide, Theorie der —. Die Beeinflussung der Viskositätszahl durch Lösungsmittel, Philippoff. R. **112,** 186

Wachsindustrie, Taschenbuch für die —, Buchner und Lüdecke. B. **113,** 193
Wasserpermeabilität, Untersuchungen über den Temperaturkoeffizienten der —, Irmak. R. **112,** 72
Weichmipolam, chemische Beständigkeit von —, Saechtling. R. **113,** 72
Wolltaser, Messung der Reibung zwischen einzelnen Fasern, IV. Einfluß verschiedener Oxydations- und Reduktionsmittel auf die Reibgüte von —, Lindberg, u. Gralen. R. **113,** 195

Z siehe auch C

Zelle, Lipoidverteilung, Phasentrennung und Polarität der —, Monné. R. **112,** 71
Zellulose, Beitrag zur Bestimmung der Kettenlängenverteilung der —, Wannow und Thormann. O. **112,** 94
Zellulose, die Diffusion von Direktfarbstoffen in die —, II. Die Deutung der Messungen der Farbaufnahme, Crank. R. **112,** 190
Zellulose, Säurehydrolyse-Verfahren zur Bestimmung des kristallinen Anteils der —, Nelson und Conrad. R. **113,** 198
Zellulosefasern, Beitrag zur Physik der —. Contribution to the physics of cellulose fibres, Hermans. B. **112,** 66
Zellulosefasern, zur Kenntnis der —. 9. Mitt.: Die elastischen Eigenschaften von Zellulosefasern, Lauer, Mansch und Meske. O. **112,** 110
Zellulosexanthogenat, zur Kenntnis des Lösungszustandes des — in Viskosen, Lauer, Wilde u. a. O. **112,** 16
Zellstrukturen, vom heutigen Stande unserer Kenntnis feinbaulicher (leptonischer) —, Pfeiffer. R. **112,** 70
Zinkpulver, zu der metallkeramischen Verarbeitung von —, Wolf. R. **113,** 143
Zytoplasma, submikroskopische Strukturtypen des —, Monné. R. **112,** 70
Zytoplasmastruktur und Teilungsmuster des Seeigeleies, Monné. R. **112,** 72

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn und Doz. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer. Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Str. 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M.-Griesheim, Einbaumstraße 2 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Technische Fortschrittsberichte
Fortschritte der chem. Technologie in Einzeldarstellungen • Band 47

Die Gewinnung von Fetten und fetten Ölen

Von Dr. R. Lüde - Mannheim
2., verbesserte Auflage, XI/235 Seiten mit 62 Abbildungen 1949 brosch. DM 14,—, geb. DM 15,—

Aus dem Inhalt: I. Allgemeines — II. Pflanzliche Fette und Öle — III. Ölmühlenschädlinge und ihre Bekämpfung — IV. Ausgewählte Beispiele aus der Saatenverarbeitung — V. Die Betriebskontrolle — VI. Tierische Fette und Öle — VII. Tierkörperverwertung — VIII. Spülwasserfette — IX. Fettlösliche Vitamine — X. Synthetische Fettbildung — XI. Werkstoffe und Korrosionsschutz — XII. Schlußbetrachtung — XIII. Kennzahlen wichtiger Rohstoffe und deren Erzeugnisse

---

Chemische Unterrichtsversuche

Ausgewählte Beispiele für den Gebrauch an Hochschulen und höheren Lehranstalten

Von Dr. H. Rheinboldt – Sao Paulo
2., verbesserte Auflage mit XVIII/352 Seiten mit 122 Abbildungen 1949 geb. DM 13,—
neu herausgegeben von Dr. O. Schmitz-Du Mont – Bonn

Aus dem Inhalt: Allgemeines — I. Grundstoff — II. Hydride — III. Halide — IV. Oxyde — V. Hydroxyde — VI. Oxosäuren und Oxosalze — VII. Peroxyde, Peroxosäuren und Peroxosalze — VIII. Sulfide — IX. Nitride — X. Carbide — Autorenregister — Sachregister

---

Theodor Steinkopff Frankfurt a. M.-Griesheim, Einbaumstr. 2

Im Herbst dieses Jahres erscheint

Praktikum als Einführung in die Arbeitsmethoden der Kolloidchemie

Von Dozent Dr. Heinrich Thiele - Kiel

Etwa 220 Seiten mit 120 Abbildungen, Preis ca. DM 16,— bis 18,—

I. Abgrenzung des Gebiets — II. Darstellung — III. Dialyse — IV. Ultrafiltration — V. Flockung — VI. Sensibilisierung und Schutzwirkung — VII. Peptisation — VIII. Auflösung — IX. Emulsionen — X. Aerosole — XI. Adsorption — XII. Chromatographische Adsorption — XIII. Ionenaustausch — XIV. Färberei und Gerben — XV. Reaktionen an Grenzflächen — XVI. Optische Eigenschaften, Ultramikroskopie — XVII. Optische Anisotropie — XVIII. Elektrisches Verhalten — XIX. Oberflächenspannung — XX. Oberflächenfilme — XXI. Schäume — XXII. Flotation — XXIII. Viskosität — XXIV. Taktosole, Thixotropie, Rheopexie, Dilatanz, Spinnbarkeit, Klebwirkung und Platizität — XXV. Quellung — XXVI. Ionotropie — XXVII. Gele und Gallerten — XXVIII. Reaktionen in Gallerten — XXIX. Koazervation und Synaerese — XXX. Trennen von Dispersoiden — XXXI. Kolloidanalyse — XXXII. Leitfähigkeitstitration und Elektrotitration — XXXIII. Mizellstruktur — Sachregister — Autorenregister

---

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF • FRANKFURT AM MAIN

Demnächst erscheint

GRUNDRISS DER KOLLOIDKUNDE

Von

Dr. Erich Manegold

a. o. Professor und ehemals Leiter des Instituts für Kolloidchemie der Technischen Hochschule Dresden und des Instituts für allgemeine und angewandte Kolloidkunde Dresden

XI, 84 Seiten, mit 45 Abbildungen
Preis brosch. etwa DM 9,—

Die Kolloidkunde, eines der umfangreichsten, reizvollsten Gebiete der Naturwissenschaften, beschäftigt sich mit den Übergangsgebilden zwischen Kleinmolekülen einerseits und den mikro- und makroskopischen Körpern andererseits.

Typische Beispiele der angewandten Kolloidkunde sind auf anorganischem Gebiet die Glasindustrie, die Keramik, die Baustoff- und Bodenkunde, auf dem organischen Gebiet das Streben, die Biokolloide zu synthetisieren oder sie durch neue kolloide Kunststoffe mit besonders hochgezüchteten Eigenschaften zu ersetzen.

Im vorliegenden Grundriß wird in gedrängter disziplinierter Form eine umfassende und klare Kennzeichnung des gesamten Interessen- und Anwendungsgebietes der Kolloidkunde gegeben und damit auch insbesondere der Hochschulunterricht für Lehrer und Hörer erleichtert.

THEODOR STEINKOPFF · FRANKFURT a. M.-GRIESHEIM, EINBAUMSTR. 2

Wie früher sollen auch jetzt wieder

Einbanddecken

mit entsprechender Prägung für die abgeschlossenen Bände der *„Kolloid-Zeitschrift“* angefertigt werden.

Der Preis einer Einbanddecke stellt sich auf etwa DM 2,50. Bestellungen werden tunlichst umgehend erbeten um die Auflage festzustellen.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · FRANKFURT/MAIN
Frankfurt/M.-Griesheim, Einbaumstraße 2